

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-074741

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
B41M 5/26

(21)Application number : 2001-177162

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 12.06.2001

(72)Inventor : ONO TAKASHI
KIYONO KENJIRO
HORIE MICHIKAZU

(30)Priority

Priority number : 2000180701 Priority date : 16.06.2000 Priority country : JP

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical information recording medium having improved repetitive recording characteristics, recording power margin and shelf stability.

SOLUTION: The optical information recording medium has an Ag-base translucent layer, a dielectric-containing first protective layer, a phase-change type recording layer comprising an alloy based on $\text{Sb}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0.7 < x \leq 0.9$), a dielectric-containing second protective layer and a metallic reflecting layer in this order. In the case where the first protective layer contains a sulfur-containing dielectric, the medium has a diffusion preventing layer between the translucent layer and the first protective layer. When light is made incident from the translucent layer the reflectance of the medium in the amorphous state of the recording layer is higher than that in the crystalline state of the recording layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-74741
(P2002-74741A)

(43)公開日 平成14年3月15日(2002.3.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 1 1 B 7/24	5 2 2 5 0 1 5 1 1 5 3 3	G 1 1 B 7/24	5 2 2 A 2 H 1 1 1 5 0 1 Z 5 D 0 2 9 5 1 1 5 3 3 H 5 3 3 L
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 36 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2001-177162(P2001-177162)	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成13年6月12日(2001.6.12)	(72)発明者	大野 孝志 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願2000-180701(P2000-180701)	(72)発明者	清野 賢二郎 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32)優先日	平成12年6月16日(2000.6.16)	(74)代理人	100068065 弁理士 長谷川 一 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 光学的情報記録用媒体

(57)【要約】

【課題】 繰り返し記録特性、記録パワーマージン、保存安定性等が改善された光学的情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 Agを主成分とする半透明層、誘電体を含有する第1保護層、 Sb_xTe_{1-x} ($0.7 < x \leq 0.9$)を主成分とする合金からなる相変化型記録層、誘電体を含有する第2保護層、及び金属反射層をこの順に有する光学的情報記録用媒体であって、該第1保護層が硫黄を含む誘電体を含有する場合には該半透明層と該第1保護層のあいだに拡散防止層を有してなり、該半透明層側から光を入射した際に、記録層が非晶質状態のときの媒体の反射率が、記録層が結晶状態のときの媒体の反射率よりも高い光学的情報記録用媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Agを主成分とする半透明層、誘電体を含有する第1保護層、 Sb_xTe_{1-x} ($0.7 < x \leq 0.9$)を主成分とする合金からなる相変化型記録層、誘電体を含有する第2保護層、及び金属反射層をこの順に有する光学的情報記録用媒体であって、

該第1保護層が硫黄を含む誘電体を含有する場合には該半透明層と該第1保護層のあいだに拡散防止層を有してなり、

該半透明層側から光を入射した際に、記録層が非晶質状態のときの媒体の反射率が、記録層が結晶状態のときの媒体の反射率よりも高いことを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項2】 記録層が $(Sb_xTe_{1-x})_{1-y}Ge_y$ ($0.7 < x \leq 0.9, 0 < y \leq 0.1$)を主成分とする合金からなる、請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項3】 Agを主成分とする半透明層、誘電体を含有する第1保護層、相変化型記録層、誘電体を含有する第2保護層、及び金属反射層をこの順に有する光学的情報記録用媒体であって、

該記録層においては、結晶化が、非晶質部又は熔融部と、結晶部との境界からの結晶成長を主体として進行し、

該第1保護層が硫黄を含む場合には該半透明層と該第1保護層のあいだに拡散防止層を有してなり、

該半透明層側から光を入射した際に、記録層が非晶質状態のときの媒体の反射率が、記録層が結晶状態のときの媒体の反射率よりも高いことを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項4】 該記録層が非晶質状態のときの媒体の反射率を R_a (%)、該記録層が結晶状態のときの媒体の反射率を R_c (%)とすると、 $R_a - R_c \geq 15$ (%)である請求項1乃至3のいずれかに記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項5】 該半透明層の膜厚が1nm以上40nm以下である請求項1乃至4のいずれかに記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項6】 該第2保護層の膜厚が30nm以上50nm以下であり、第1保護層が第2保護層より薄い請求項1乃至5のいずれかに記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項7】 該金属反射層がAgを主成分とする請求項1乃至6のいずれかに記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項8】 該第2保護層が硫黄を含む場合には、該金属反射層と該第2保護層のあいだに拡散防止層を有してなる請求項7に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項9】 波長350nm以上450nm以下の光で記録再生を行うための媒体であって、

第1保護層及び第2保護層は該波長で実質的に透明で、かつ該波長での屈折率が2.0以上2.4以下であり、

半透明層の膜厚が5nm以上30nm以下、第1保護層の膜厚が1nm以上40nm以下、記録層の膜厚が5nm以上20nm以下、第2保護層の膜厚が30nm以上50nm以下、金属反射層の膜厚が40nm以上100nm以下である請求項7又は8に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項10】 該半透明層のAg含有量が90原子%以上である請求項1乃至9のいずれかに記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項11】 該半透明層の体積抵抗率が $20n\Omega \cdot m$ 以上 $100n\Omega \cdot m$ 以下である請求項10に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項12】 該金属反射層のAg含有量が90原子%以上である請求項7乃至11のいずれかに記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項13】 該金属反射層の体積抵抗率が $20n\Omega \cdot m$ 以上 $100n\Omega \cdot m$ 以下である請求項12に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項14】 該半透明層の第1保護層とは反対側に厚さ $10\mu m$ 以上 $200\mu m$ 以下の透明被覆層を設け、該金属反射層の第2保護層とは反対側に基板を設けてなる、請求項1乃至13のいずれかに記載の光学的情報記録用媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、書換可能な高記録密度の光学的情報記録用媒体に関する。特に、記録信号ジッタ、記録パワーマージン、繰り返し記録による特性劣化、保存安定性等に優れた相変化型記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、CD-RWなどの書き換え可能でコンパクトディスク互換の媒体が既に普及し、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAMなどの書き換え可能でDVD互換の媒体が上市されつつある。これら相変化型光ディスクは可搬性、耐候性、耐衝撃性等に優れた安価な大容量記録媒体である。このような相変化型光記録媒体は、結晶状態の可逆的变化に伴う反射率変化を利用して記録消去が行われる。一般には、結晶状態を未記録・消去状態とし、ここに非晶質(アモルファス)のマークを形成し記録する。通常、記録層を加熱し結晶化温度付近に一定時間保つことで結晶化し、記録層を融点より高い温度まで加熱し急冷して非晶質化する。加熱温度が異なることから分かるように、一般的には結晶相のほうがより安定である。

【0003】記録層の材料としてはカルコゲン系合金が多く用いられる。例えばGeSbTe系、InSbTe系、GeSnTe系、AgInSbTe系合金が挙げられる。これら合金はオーバーライト可能な材料でもある。特に、 Sb_2Te_3 とGeTeとからなる疑似2元系

合金（以下、疑似2元系合金と称する）、または $Sb_{70}Te_{30}$ 共晶組成近傍を主成分とする合金が知られている。両者は、結晶・非晶質（アモルファス）いずれの状態も安定で、かつ、両状態間の比較的高速の相転移が可能な記録材料である。また繰返しオーバーライトをおこなった時に偏析が生じにくいといった長所もあり、相変化型光ディスクの記録層として実用化されている。なお、オーバーライト（ダイレクトオーバーライト）とは、一旦記録済みの媒体に再度記録をする際に、記録前に消去を行うことなくそのまま重ね書きする手法、いわば消去しながら記録する手法である。相変化型媒体では記録は通常オーバーライトによって行われるので、オーバーライトを単に記録と称することもある。

【0004】前述の $Sb_{70}Te_{30}$ 共晶組成近傍を主成分とする合金の中でも、特に $Sb_{70}Te_{30}$ 共晶組成より Sb を過剰に含む合金（以下、単に共晶系合金と呼ぶ）が近年注目されている。この合金を用いた記録層は非晶質マークの端部（マーク端、マークエッジ）の形状がなめらかなのでジッタが小さく抑えられ、かつ、結晶成長速度が極めて早いので高速オーバーライトが可能という特徴を持つ。ところで相変化型記録媒体は一般に、記録前より記録後の反射率が低い媒体、いわゆるhigh-to-low媒体である。通常は、結晶状態を未記録・消去状態とし非晶質状態を記録状態とするので、記録層が非晶質状態のときの媒体の反射率が、記録層が結晶状態のときよりも低いことを意味する。high-to-low媒体は通常、第1保護層、記録層、第2保護層、反射層からなる層構成を有する。

【0005】一方、これとは逆に記録前より記録後の反射率が高い媒体、いわゆるlow-to-high媒体も知られている。すなわち記録層が非晶質状態のときの媒体の反射率が、記録層が結晶状態のときよりも高い。low-to-high媒体においては、金属を主成分とする半透明層、誘電体を有する第1保護層、記録層、誘電体を有する第2保護層、金属反射層をこの順に有する層構成が知られている。一般に、このような層構成からなるlow-to-high媒体は、high-to-low媒体よりもクロスイレージスを低減できると言われている。疑似2元系合金記録層を用いる媒体では、更に、low-to-high媒体の有用性が知られている。例えば疑似2元系合金の代表例である $Ge_2Sb_2Te_5$ 近傍の合金を記録層として用いた場合に、非晶質部と結晶部の光吸収率の違いから生じる消去ムラが解消され、高速オーバーライトが可能になるとされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、共晶系合金記録層を用いる媒体では、前述のような層構成からなるlow-to-high媒体の有用性ははっきりしていなかった。low-to-high媒体としたことでクロスイレージス低減に有効であったというデータは得られていないし、共晶系合金記録層はもとより高速オーバーライトが可能なので、こ

の点でのlow-to-high媒体としたことによる寄与も明確でない。それどころか、low-to-high媒体とすることで逆に保存安定性や繰返し記録特性が著しく低下する現象が観察されていた。high-to-low媒体も繰返し記録特性はある程度低下するが、low-to-high媒体は更に特性の低下が大きいのである。即ち共晶系合金記録層を用いた場合には、従来の一般的なlow-to-high媒体の層構成では優れた特性が得られていなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、共晶系合金記録層を用いたlow-to-high媒体の問題点について鋭意検討した結果、層構成及び各層の材料を特定の組合せにすることによって初めて、優れた特性の媒体が得られることが分かった。そして本媒体が通常のhigh-to-low媒体よりも繰返し記録特性や記録パワーマージンに優れた媒体であることを見出し本発明を完成した。本発明の要旨は、 Ag を主成分とする半透明層、誘電体を含有する第1保護層、 Sb_xTe_{1-x} ($0.7 < x \leq 0.9$)を主成分とする合金からなる相変化型記録層、誘電体を含有する第2保護層、及び金属反射層をこの順に有する光学的情報記録用媒体であって、該第1保護層が硫黄を含む誘電体を含有する場合には該半透明層と該第1保護層のあいだに拡散防止層を有してなり、該半透明層側から光を入射した際に、記録層が非晶質状態のときの媒体の反射率が、記録層が結晶状態のときの媒体の反射率よりも高いことを特徴とする光学的情報記録用媒体に存する。

【0008】本発明の別の要旨は、 Ag を主成分とする半透明層、誘電体を含有する第1保護層、相変化型記録層、誘電体を含有する第2保護層、及び金属反射層をこの順に有する光学的情報記録用媒体であって、該記録層においては、結晶化が、非晶質部又は溶融部と、結晶部との境界からの結晶成長を主体として進行し、該第1保護層が硫黄を含む場合には該半透明層と該第1保護層のあいだに拡散防止層を有してなり、該半透明層側から光を入射した際に、記録層が非晶質状態のときの媒体の反射率が、記録層が結晶状態のときの媒体の反射率よりも高いことを特徴とする光学的情報記録用媒体に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず本発明の媒体の層構成は、 Ag を主成分とする半透明層、誘電体を含有する第1保護層、 Sb_xTe_{1-x} ($0.7 < x \leq 0.9$)を主成分とする合金からなる相変化型記録層、誘電体を含有する第2保護層、及び金属反射層をこの順に有する光学的情報記録用媒体であって、該第1保護層が硫黄を含む誘電体を含有する場合には該半透明層と該第1保護層のあいだに拡散防止層を有してなる。そして、半透明層側から光を入射して記録再生を行う媒体であり、記録層が非晶質状態のときの媒体の反射率が、記録層が結晶状態のときの媒体の反射率

よりも高い、low-to-high媒体である。ここで言う反射率は、記録再生に用いる光の波長での反射率である。

【0010】本発明に係る媒体の層構成の例を図1及び図2に示す。図1は、基板6上に金属反射層5、第2保護層4、相変化型記録層3、第1保護層2、Agを主成分とする半透明層1、カバー層（透明被覆層）7をこの順に設け、カバー層側から記録再生光を入射する場合である。カバー層（透明被覆層）7は、紫外線硬化型樹脂や、誘電体、プラスチック等からなる。図2は、基板8上にAgを主成分とする半透明層1、第1保護層2、相変化型記録層3、第2保護層4、金属反射層5、保護コート層9をこの順に設け、基板側から記録再生光を入射する場合である。保護コート層9は紫外線硬化型樹脂や、誘電体、プラスチック等からなる。以下では図1の場合を膜面入射タイプ、図2の場合を基板面入射タイプと称する。

【0011】図3は変形例である。第1保護層2が硫黄を含む誘電体を含有する場合には、Agを主成分とする半透明層1と第1保護層2のあいだに拡散防止層11を設ける。図4は図1の層構成のさらなる変形例である。金属反射層5がAgを主成分とし、第1保護層2及び第2保護層4が硫黄を含む誘電体を含有する場合には、半透明層1と第1保護層2のあいだに拡散防止層11を、第2保護層4と金属反射層5のあいだに拡散防止層12を設けてなる。

【0012】low-to-high媒体の基本的層構成は、金属を主成分とする半透明層、誘電体を有する第1保護層、記録層、誘電体を有する第2保護層、金属反射層からなる。これに対して本発明では記録層が Sb_xTe_{1-x} ($0.7 < x \leq 0.9$) を主成分とする合金からなり、半透明層がAgを主成分とすることを特徴とする。更に、第1保護層が硫黄を含む誘電体を含有する場合には該半透明層と該第1保護層のあいだに拡散防止層を有してなることを特徴とする。

【0013】 Sb_xTe_{1-x} ($0.7 < x \leq 0.9$) を主成分とする合金とは、 $Sb-Te$ 2元合金相図において、共晶点である $Sb_{70}Te_{30}$ より過剰のSbを含有する $SbTe$ 共晶系組成を主成分とする合金である。主成分とするとは、具体的には Sb_xTe_{1-x} ($0.7 < x \leq 0.9$) を80原子%以上含むことである。以下、これを単に共晶系合金と称する。これにより、共晶系合金記録層を用いたlow-to-high媒体で初めて、繰り返し記録特性、記録パワーマージン、保存安定性等を改善することができる。そしてこの媒体は従来の他の媒体よりも、ジッタ、記録パワーマージン、繰り返し記録特性、保存安定性等の優れた光学的情報記録用媒体である。

【0014】前述の通りオーバーライトは消去しながら記録する手法であり、結晶化と非晶質化を同時に行う。通常、結晶化のほうが速度が遅いため、結晶化を促進することがオーバーライトを高速で行うことにつながる。

本発明者らの研究によれば非晶質マークの消去、すなわち結晶化は(1)非晶質領域内の結晶核生成と、(2)非晶質部又は溶融部（光照射により昇温し溶融した部分）と、結晶部との境界を起点とする結晶成長、の2つのプロセスによって進行する。そして疑似2元系合金記録層では結晶化がプロセス(1)を主体として進行するのに対し、共晶系合金記録層においてはプロセス(2)を主体として進行する。

【0015】従って、疑似2元系合金記録層を高速オーバーライト可能にするには結晶核生成を促進すればよい。これに対して共晶系合金記録層では結晶核生成を促進しても効果が小さく、結晶成長速度を増加させるのが有効である。しかし結晶成長速度を増加させると一方で非晶質化しにくくなるので、非晶質マークの形成能を落とさないためには層構成を工夫して記録層の冷却速度を大きくし、急冷されやすくする必要がある。従って本発明の媒体では、高結晶化速度による消去と、良好な非晶質マークの形成を両立するために、特に、高熱伝導率の半透明層を組み合わせて放熱効果を促進し、冷却速度を確保することが必要である。そこで本発明の媒体ではAgを主成分とする半透明層を用いる。これにより高い放熱性が得られるので、本媒体は良好な非晶質マークが形成されないといった問題が無く、高結晶化速度による消去と良好な非晶質マークの形成を両立できる。

【0016】また、Agを主成分とする半透明層は高い光学特性を備え、結晶状態と非晶質状態の反射率差を大きくできるので、高いコントラストと大きな信号振幅も得ることができる。一般にAu、Al、Cuなども高反射率金属として知られているが、Agは放熱性と光学特性に特に優れている。特に波長650nm以下の短波長において顕著に優れる。これは、Agが短波長光の吸収が少なく熱伝導率が高いことに起因すると考えられる。なお、Agを主成分とするとはAgを80原子%以上含むことを言う。更に、金属反射層をAgを主成分とすると、より高い放熱性と高い反射率が得られるので好ましい。

【0017】ところで、第1保護層が硫黄を含む誘電体を含有する保護層（以下、単に含硫黄保護層と称する）である場合には、半透明層と第1保護層のあいだに拡散防止層を設ける必要がある。含硫黄保護層とAgを主成分とする半透明層が直接接していると、保護層に含まれる硫黄が半透明層に拡散しAgと反応し、半透明層の機能を損なってしまうため、両層のあいだに拡散防止層を設けてこれを防ぐ必要がある。拡散防止層の材料には、半透明層を形成するAgに対し拡散しにくいこと、つまりAgと化合物や固溶体を形成しないことが要求される。かつ、保護層に含まれる硫黄との反応性が低いとその硫化物が化学的に安定であることも要求される。なお、第1保護層が硫黄を含まない場合には拡散防止層を設ける必要はなく、半透明層と第1保護層とを直接接触

させてもよい。また、金属反射層がAgを主成分とし第2保護層が含硫黄保護層である場合にも、同じ理由で金属反射層と第2保護層のあいだに拡散防止層を設ける必要がある。

【0018】以上の層構成をとることにより、共晶系合金記録層を用いたlow-to-high媒体で初めて、繰り返し記録特性、記録パワーマージン、保存安定性等に優れた媒体を得ることができる。そして本媒体は、従来のhigh-to-low媒体と比較してオーバーライト耐久性が飛躍的に改善されている。換言すれば、共晶系合金記録層が非晶質状態からの結晶化が非晶質部又は溶融部と結晶部との境界からの結晶成長を主体として進行する記録層であるが故にこのような層構成とする必要がある。従って共晶系合金以外の記録層であっても同様の結晶化過程をとる記録層であれば、これと同じ層構成にすることで上記特性改善が行える。すなわち上記層構成をとることにより、非晶質状態からの結晶化が非晶質部又は溶融部と結晶部との境界からの結晶成長を主体として進行する記録層を用いたlow-to-high媒体において、繰り返し記録特性、記録パワーマージン、保存安定性等に優れた媒体を得ることができる。

【0019】本発明の媒体は、通常の2値記録方式に用いても優れているが、本発明者らが特開2001-84591で提唱しているような、反射率の多段階変化を利用した多値記録方式に用いるとオーバーライト耐久性が著しく改善される。繰り返しオーバーライトによる劣化は反射率の変化として現れてくるが、多値記録方式では反射率の変化がただちに各反射率レベルの検出エラーを引き起こすので、より安定なオーバーライト特性が求められる。本発明記録媒体を使用すればその要求に耐えるのである。

【0020】以下に、本発明についてより詳しく説明する。

[1] 記録層

本発明においては、 Sb_xTe_{1-x} ($0.7 < x \leq 0.9$) を主成分とする合金からなる相変化型記録層、すなわち共晶系合金記録層である。 x が0.7以下であると、 $Sb_{70}Te_{30}$ 共晶点より過剰のSbを含まないので、結晶化速度が遅すぎる。また x が0.9より大きいと、室温近傍での結晶化速度が速くなりすぎ、非晶質マークが不安定になり媒体の保存安定性が悪くなってしまう。好ましくは、 $(Sb_xTe_{1-x})_{1-y}Ge_y$ ($0.7 < x \leq 0.9$, $0 < y \leq 0.1$) を主成分とする合金とする。Geを添加することにより、結晶核の生成が抑えられ非晶質マークの保存安定性が向上する。元来SbTe共晶系記録層は結晶化過程において結晶核生成よりも結晶成長が支配的であると言われている (G. F. Zhou, H. J. Borg, J. C. N. Rijpers, M. H. R. Lankhorst, and J. J. L. Horikx, Proceedings of SPIE, 4090(2000) 108)。ここにGeを添加すると更に結晶核生成が抑制

されると推定される。結晶核は結晶化過程の比較的低温で生成されやすく、非晶質マークの保存安定性を損なうので、これを抑制することで保存安定性を改善できると考えられる。またGeを添加すると、共晶系でありながら繰り返しオーバーライトによって偏析が生じにくいといった利点もある。

【0021】上記組成にさらに他の元素を一種以上添加しても良い。ただし他の特性を損なわないよう、添加量は10原子%以下とする。好ましくは1~5%である。特に好ましい添加元素はInやGaである。これにより非晶質マークの結晶との境界部の形状が非常になめらかになり、マーク端のジッタを低くでき、ノイズも低減される。また、Si, Sn, Pb, Au, Pd, Pt, Zn, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Co, Mo, Mn, Bi, O, N, S, Se、希土類から選ばれる少なくとも一種を添加してもよい。例えば、光学特性を微調整したり、経時安定性を多少改善したりすることができる。

【0022】記録層の膜厚は、十分な光学的コントラストを得、また結晶化速度を速くし短時間での記録消去を達成するためには5nm以上とするのが好ましい。但し、クラックを生じにくく、かつ十分な光学的コントラストを得るためには、記録層膜厚は100nm以下とするのが好ましい。より好ましくは30nm以下とする。これにより熱容量を小さくし記録感度を上げることができる。また、相変化に伴う体積変化を小さくし、記録層自身や上下の保護層に対して、繰り返しオーバーライトによる繰り返し体積変化の影響を小さくすることもできる。ひいては、不可逆な微視的変形の蓄積が抑えられノイズが低減され、繰り返しオーバーライト耐久性が向上する。特に、波長350~450nmのような青紫色レーザ光を記録再生に用いる場合は、記録層厚みは5nm以上20nm以下とするのが好ましい。

【0023】[2] 記録層の結晶化過程

共晶系記録層では、結晶化が、非晶質部又は溶融部(光照射により昇温し溶融した部分)と、結晶部との境界を起点とする結晶成長によって主に進行する。従って共晶系記録層は、従来広く用いられている擬似2元合金系記録層($GeSb_2Te_4$, $Ge_2Sb_2Te_5$ 等)に比べて結晶核生成による粗大グレインの発生がなく、ジッタが低くなるという利点がある。また、マーク周辺からの結晶成長を主体として結晶化が進むので、非晶質マークのサイズ(面積)が大きいときは結晶化(消去)に時間がかかるが、サイズが小さくなるにつれて結晶化(消去)に要する時間が短くなるという利点がある。記録の高密度化のためにマークサイズが小さくなるにつれ、共晶系記録層の有用性が増す傾向にあり、例えばマークサイズ(マーク幅)が0.4 μm 程度以下である。これは記録再生光の波長が650nm程度より短波長で、集束用対物レンズの開口数NAが0.6程度より大きい場合

に相当する。

【0024】以下に記録層の結晶化過程について詳しく説明する。共晶系合金記録層では、非晶質マークの結晶化（再結晶化）が、非晶質マークの周辺結晶部からの結晶成長によって主に進行する。すなわち再結晶化の際に、非晶質マーク内部には殆ど結晶核が発生せず、周辺の結晶部との境界点が結晶成長の核となり結晶成長していると考えられる。擬似2元系合金記録層が非晶質マーク内にランダム生成する結晶核の発生過程と、この結晶核の成長過程の2段階によって再結晶化が進行するのと大きく異なっている。再結晶化過程は、例えば、非晶質マークに対して比較的低い消去パワーP_eのレーザ光を一樣に（直流的に）照射して結晶化を不完全に進めた記録層を、透過電子顕微鏡で観察することで確認される。擬似2元系合金記録層は、温度が高くなる非晶質マーク中央部から結晶化しているのに対して、共晶系合金記録層では非晶質マーク周辺部から結晶成長しているのが観察される。

【0025】なお、共晶系合金記録層では非晶質部と結晶部の境界だけでなく、熔融部と結晶部の境界からも結晶成長する。つまり、熔融部は、一旦非晶質部を形成してから結晶化する場合もあるが、それだけでなく、熔融再凝固時の冷却速度が遅く非晶質として固体化するのに必要な臨界冷却速度に達しない場合は、熔融領域全体が（非晶質を経ずに）ほぼ瞬時に結晶化してしまう。そこで、記録層に記録パワーP_wのレーザ光を直流的に照射したときに、反射率が未記録・消去状態の反射率（すなわち結晶状態の反射率）とほぼ等しくなるような媒体であれば、上記結晶化過程をとる記録層を備えると判断できる。具体的には、記録パワー照射後の反射率が未記録・消去状態の反射率を100%としてその±30%以内（70～130%）であればよい。なお、初期化条件によって結晶化状態が異なる場合があるので、媒体に初期化操作を行って結晶化したのち、10回程度オーバーライトを行った後の結晶部を「未記録・消去状態」と見なし、この反射率を100%とするのが良い。ここで、反射率は媒体の反射率である。

【0026】逆にこのような結晶化過程を経ない記録層であれば、熔融領域全体が再結晶化することはないので、記録パワー照射後の反射率は消去状態の反射率とは異なる。通常、相変化型記録層は成膜直後は非晶質であるため、全面を結晶化させて未記録状態とする初期化操作が必要である。本媒体の、熔融再結晶化法により初期化を行うとノイズを低減でき望ましい。オーバーライトによる消去領域の結晶状態（消去状態）と熔融再結晶化による結晶状態はほぼ同じだが、熔融を伴わない初期化で得られた結晶状態は熔融再結晶化による結晶状態とは異なり、反射率も異なるからである。熔融再結晶化は記録層に集束光ビームを直流的に照射することにより行う。

【0027】次に、熔融状態からの再結晶化のメカニズムについて、実験により更に詳細に説明する。未記録状態の記録トラックに、記録再生用レーザ光をトラッキングしながら走査し、記録層を熔融するに足る記録パワーP_wを直流的に印加したのち、ある時点でレーザ光を遮断した。図5の下段はそのときのP_wの制御信号である。遮断後は再生パワーP_rが直流的に印加されている。このトラックを再生パワーP_rのレーザ光で再生したところ、図5の上段のような再生信号が得られた。この再生信号は反射率に比例する値である。再生信号強度は、P_w遮断時bのみ反射率が一時的に低下し、それ以外のa、cではほぼ一定である。この媒体をTEMで観察したところ、反射率低下部bにおいて非晶質マークが形成されており、その前後a、cは結晶状態であることが確認できた。aとcにおける結晶状態はほぼ同じで区別できなかった。すなわち、P_wを直流的に照射している限りは熔融部は再結晶化して未記録部と同じ結晶になり、P_wを遮断した直近の熔融領域だけが非晶質化することを示している。

【0028】これは、P_wを直流的に照射した場合には、後続部からの余熱効果により記録層の冷却速度が抑制され、非晶質形成に必要な臨界冷却速度が得られないのに対して、P_wをほぼゼロレベルまで遮断することで、後続部からの余熱を遮断し、非晶質形成に十分な冷却速度が得られるためである。記録パワーP_wを変化させて同様に実験すると、P_wが記録層を熔融するに足るパワーである場合には、図5のbと同じくP_wの遮断によって反射率の局所低下が観察された。そして反射率低下部には非晶質マークが形成されていた。逆に言えば、このようにP_wを遮断したときその付近で反射率低下が観察されれば、記録パワーP_wの印加によって記録層が熔融し非晶質マークが形成されたことが分かる。

【0029】共晶系記録層では、結晶化（再結晶化）が、非晶質部や熔融部の周辺結晶部からの結晶成長によって主に進行する。このような記録層は結晶化速度が速く再結晶化しやすいので、熔融再結晶化後の反射率が未記録状態の反射率とほぼ等しくなる。勿論、ビーム形状やビームの走査速度によって全く同じにはならないこともある。具体的には図5のaにおける反射率を100%としたとき、cにおける反射率がその±30%以内であればよい。従来、再結晶化が著しい材料は記録に適さないと考えられていた。なぜなら、長いマークを形成するためにP_wをある時間以上照射すると、熔融領域のほとんどは再結晶化してしまい、P_w遮断直後の一部だけが非晶質化するからである。しかし本発明者らは、高密度のマーク長変調記録においては、上記結晶化過程をとる記録層が却って良いジッタを示すことを見出した。特に分割記録パルス方式を併用すると有効である。

【0030】〔3〕分割パルス記録方式

分割パルス記録方式とは、長い非晶質マークを形成する

ときに、高パワーのレーザパルスと低パワーのレーザパルスを交互に組み合わせて照射するものである。以下、高パワーのレーザパルスを記録パルスと称し、このとき印加されるパワーを記録パワー P_w とする。また低パワーのレーザパルスをオフパルスと称し、このとき印加されるパワーをバイアスパワー P_b とする。照射バイアスパワー P_b は固相での再結晶化をおこさない程度に十分低い。

【0031】これにより、記録パルスにより加熱された領域をオフパルスの間に相対的に急冷することができ、非晶質が形成されやすい。パルスの立ち上がり／立ち下りを速くしたり、記録に用いるレーザ光源を安価なものとするためには、小さい記録パワー P_w で記録できるのが好ましいが、小さいパワーで記録可能であるということは再生光で劣化しやすいことにつながる。このため、媒体は記録パワー P_w が8～25mWになるように設計するのが好ましい。より好ましくは8～20mWであり、特に好ましくは8～17mWである。なお、バイアスパワー P_b は記録パワー P_w の0.5倍以下($P_b/P_w \leq 0.5$)が好ましく、より好ましくは0.3倍以下($P_b/P_w \leq 0.3$)である。トラッキング性能等を考慮すると、バイアスパワー P_b は再生時に照射する再生光のパワー P_r の値に近い値が好ましい。再生パワー*

$$\alpha_1 T, \beta_1 T, \alpha_2 T, \beta_2 T, \dots, \alpha_{n-1} T, \beta_{n-1} T, \alpha_n T, \beta_n T$$

$$\dots (1)$$

(但し、 $\alpha_1 + \beta_1 + \alpha_2 + \beta_2 + \dots + \alpha_{n-1} + \beta_{n-1} + \alpha_n + \beta_n = n - j$ 、 j は0以上の実数、 m は1以上の整数であり、 j 、 m は媒体及び記録条件の組合せにより決められる値である。)

上記式において、 $\alpha_i T$ ($1 \leq i \leq m$)なる時間に記録パルスを照射し、 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m$)なる時間にはオフパルスを照射して記録する。そしてマークとマークの間の領域(結晶相)においては、消去パワー P_e を有する光を照射する。これによってオーバーライト記録が行える。

【0034】図6に分割パルス記録方式の一例を示す。(a)は記録信号、(b)はその記録信号に対応して非晶質、結晶を形成するためのレーザ波形である。図6において先頭パルスの立ち上がり、最終オフパルスの立ち上がり等は必ずしも元の記録信号の開始位置・終了位置と一致する必要はない。また、合計パルス幅($n - j$)を前後のマーク長やマーク間長に応じて微調整してもよい。更に、先頭の記録パルス α_1 だけを後続パルスより長めにし、また、先頭及び最後端のオフパルス幅 β_1 、 β_n のみを他のオフパルスと別に設定するのが、長マークと短マークの特性バランスを取るために最も有効である。先頭記録パルス α_1 は余熱効果がないから昇温のためにやや長時間を要するからである。あるいは先頭記録パルス α_1 のみ、記録パワーを高めに設定することも有効である。

* P_r は通常0.5～1.0mWである。冷却速度を速めたい場合には、バイアスパワー P_b を小さくするのがよく、0としてもよい。即ち光を照射しなくてもよい。

【0032】結晶形成時には、記録層に消去パワー P_e のレーザ光を照射するのが好ましい。消去パワー P_e は、オーバーライトの際に結晶を消去できるように記録層を加熱できる大きさであれば特に制限はないが、通常、バイアスパワー P_b より大きく記録パワー P_w より小さい。例えば $0.2 \leq P_e/P_w < 1.0$ とする。消去パワー P_e の大きさは、記録パワー P_w の照射により溶融した部分の再結晶化領域にも関係する。消去パワー P_e が連続照射されると、記録層は結晶化温度付近まで加熱されるとともに、加熱された領域を相対的に徐冷することができ、結晶を形成できる。以上を組み合わせることで、非晶質と結晶を形成し分けることができ、オーバーライト記録を行うことができる。

【0033】非晶質を形成する際に記録パルスとオフパルスを交互に照射する具体例を以下に示す。長さ nT (T は基準クロック周期、 n は自然数)のマーク(非晶質)を形成する際には、時間 nT を下記式(1)のように分割する。

【数1】

※【0035】 β_n のみをマーク長 nT に応じて変化させることで良好なマークを形成できる場合もある。例えば、EFM変調やEFM+変調において11Tマーク、14Tマーク等の長いマークになるほど熱が溜まり易いので、 β_n を長くして冷却時間を長めにするのが良い。逆に3T等の短いマークの場合は β_n を短くするのがよい。 β_n を0とすることもあり得る。 β_n の調整幅は0.5T程度が好ましい。さらに、パルスの切り替えをクロック周期に同期させるとパルス制御が簡単になる。

【0036】[4]高放熱性層構成

本発明の共晶系合金記録層を用いる媒体においては、疑似二元系合金記録層よりもさらに冷却効率を高めることが不可欠である。以下、共晶系合金記録層において、高放熱性の層構成を用いる必要性について説明する。本発明の記録層は Sb/Tc 比が70/30より高い共晶系合金であり、線速度10m/s以上での高速消去が可能で優れるが、非常に再結晶化しやすいため、逆に良好な非晶質マークの形成が困難な傾向もある。線速度が速くなるにつれて消去パワー P_e が一領域に照射される時間が短くなるため、記録層が融点近傍の高温に保たれる時間が極めて短くなるので結晶成長が不十分になってしまう。このような短時間での消去を確実にするためには、記録層の融点近傍の結晶成長速度を著しく高めねばならない。

※50 【0037】それには母体となる $SbTc$ 合金の Sb 量

を増やして $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ より過剰の Sb 量を多くするのが有効である(M.Horie, N.Nobukuni, K.Kiyono, and T.Ohno., Proceedings of SPIE, 4090(2000), 135)。しかし、 Sb 添加量を増やすことは非晶質マークの周辺結晶部からの再結晶化を促進するとともに、熔融再凝固時の結晶成長速度をも速くする。非晶質マーク周辺の再結晶化速度をある程度以上速くすると、非晶質マークを記録するために熔融した領域が再凝固するときに熔融領域周辺部からの再結晶化が進行し、非晶質化することなく再結晶化してしまうのである。この傾向は特に線速度5~6m/s以上でオーバーライトするときに顕著となる。これを防ぐには、記録層の冷却速度を極めて速くしなければならない。

【0038】これに対して擬似2元系合金記録層では、結晶核生成が重要で結晶成長速度はむしろ遅い。多数の結晶核を生成することで、結晶成長が比較的遅くても非晶質領域全面を結晶粒で埋め尽くすことにより結晶化を達成している。そして、結晶核生成を促進することで高速消去を達成している。結晶核生成は通常、結晶成長に比べて融点よりかなり低い温度で最大となる。従って、融点近傍に至る昇温過程では、比較的低温で結晶核生成したのち融点近傍で結晶成長という順序で再結晶化が効率よく進む。一方、熔融状態から融点以下に温度が下がる過程では、比較的低温で結晶核生成が起きても結晶成長が進みにくいので、記録層の冷却速度が比較的小さくても良好な非晶質マークが形成できるのである。

【0039】[5] 金属反射層

従って、本発明では、高結晶化速度による消去と良好な非晶質マークの形成を両立するために、高熱伝導率の反射層を組み合わせ放熱効果を促進し記録層の冷却速度を確保する必要がある。金属反射層は、十分な反射率を得るために膜厚40nm以上とすることが好ましい。但し、膜応力を低減するため、及び成膜時間を短くし製造時間を短縮しコストを削減するためには膜厚400nm以下とするのが好ましい。より好ましくは200nm以下とする。一般に、放熱性を高めるには膜厚を厚くするほうがよいが、厚いほど膜応力が高くクラックが入りやすい。

【0040】膜面入射タイプの媒体(例えば図1)では、膜厚をより薄くするのが好ましい。このタイプでは、最初に成膜される反射層の平坦性によって後から成膜されるすべての層の平坦性が支配され、反射層の平坦性が悪いと記録再生光が散乱されてノイズとなりやすい。反射膜の平坦性は膜厚が厚くなればなるほど悪くなるので、通常は反射層の膜厚を100nm以下とすることが好ましい。反射層の平坦性は、例えば、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)でその表面の凹凸を測定したときの粗さ(ラフネス)が1nm未満であることが好ましい。ラフネスとは、表面の凹凸のプロファイルから平均高さを求め、該平均高さを水準面と

して、各点の水準面に対する高低差の標準偏差をとった値をいう。

【0041】金属反射層に用いる材料は、記録再生光の吸収率が小さい材料が好ましく、また放熱層としての役割も重要であることから熱伝導度が大きいことが好ましい。従って反射層としては Ag 、 Al 、 Au 、 Cu 等の高反射率の金属またはそれらを主成分とする合金を使用するのが好ましい。これら金属は不純物が混ざると熱伝導度が低下し光の吸収が大きくなる欠点を有するが、一方添加元素により安定性や膜表面平坦性が改善されることもあり、 Ag 、 Al 、 Au 、 Cu に10原子%以下の不純物元素を含んだ合金反射層としてもよい。不純物元素としては、 Cr 、 Mo 、 Mg 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Hf 、 Ag 、 In 、 Ga 、 Zn 、 Sn 、 Si 、 Cu 、 Au 、 Al 、 Pd 、 Pt 、 Pb 、 Cr 、 Co 、 Ti 、希土類元素、 O 、 N 等が挙げられる。より好ましくはこれら元素濃度が5原子%以下とする。

【0042】 Ag は Au 、 Cu 、 Al と比較して短波長の光を吸収しにくいので、波長650nm以下の短波長レーザを使用する場合には Ag が特に好ましい。 Ag は熱伝導度が大きく、或る程度の膜厚があれば反射率が大きくなるため光学的な干渉効果を利用した信号振幅の増加と十分な放熱効果が期待できる。さらに Ag はスパッタリングターゲットとしての値段が比較的安く、放電が安定で成膜速度が速く、空気中で安定であるため生産性、経済性の点で好ましく、これらの点でも Al 、 Au 、 Cu 等よりも優れる。従って反射層には Ag を主成分とする金属又は合金を使用するのが有利である。

【0043】ところで、反射層の熱伝導率は、ヴィーデマン・フランツ(Wiedemann-Franz)の法則から、その体積抵抗率におおむね反比例すると考えられる。かつ、反射層による放熱効果は膜厚に比例するので、面積抵抗率に反比例する。従って、抵抗率を測定することによって熱伝導率や放熱効果が評価できる。一般に、薄膜の熱伝導率の測定は困難であるが、抵抗率は測定が比較的容易である。十分な放熱効果を得るためには反射層の面積抵抗率は $0.5\Omega/\square$ 以下とするのが好ましい。より好ましくは $0.4\Omega/\square$ 以下とする。ただし、反射層の放熱性が高すぎると記録感度が悪化してしまうので、 $0.2\Omega/\square$ 以上とするのが好ましい。薄い膜厚で上記面積抵抗率を達成するためには、反射層の体積抵抗率は $100\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ 以下とするのが好ましい。反射層の体積抵抗率は小さいほど良いが、事実上 $20\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ 以上に限られる。膜厚が100nm程度の薄膜状態では、体積抵抗率がバルク状態の10倍程度に大きくなってしまいうためである。

【0044】[6] 半透明層

本発明では、半透明層が Ag または Ag を主成分とする合金からなることを一つの特徴とする。これにより記録層の熱を反射層と半透明層の両方に逃がすことができる

ので更に高い放熱性を実現できる。また、Agを主成分とする半透明層は短波長光の吸収が少なく、かつ保護層（通常、屈折率1.5～2.5）との屈折率差が大きく、結晶状態と非晶質状態の反射率差を大きくできるので、low-to-high媒体において高いコントラストと大きな信号振幅が得られる。更に記録感度も改善できる。

【0045】なお、膜が「半透明」であるとは、通常、光の透過率が10%以上である状態を示すが、本発明では、20%以上が好ましく、特に好ましくは30%以上である。透過率の上限は100%である。透過率は、使用する波長の光に対する複素屈折率と膜厚から計算で求めることができる。好ましくは、記録層が非晶質状態のときの媒体の反射率を R_a (%)、該記録層が結晶状態のときの媒体の反射率を R_c (%)とすると、 $R_a - R_c \geq 15$ (%)である。これを満たすことは、low-to-high媒体で高いコントラスト、大きい信号振幅を得ることを意味する。

【0046】共晶系合金記録層は、短波長光に対しては $R_a - R_c$ を大きくしにくいという特性があるので、特に波長450nm以下では半透明層を用いる有用性は高い。なお、 R_c 、 R_a は光学計算によりおおまかに求めることができる。ただし実際には非晶質マークが結晶状態のバックグラウンド中に形成されており、結晶部からの反射の影響が除けないので、 R_a 実測値は R_a 計算値より約5ポイント低めになる。 R_c は計算値と実測値がほぼ一致する。本発明においては、 $R_a - R_c \geq 15\%$ を好ましいとしているが、これは実測値によるものである。よって、計算値で比較すれば $R_a - R_c \geq 20\%$ に相当する。また、フォーカスサーボやトラッキングサーボに支障を及ぼさずに高記録感度を達成するには、 $0\% < R_c \leq 15\%$ とするのが好ましい。これらサーボを安定的に維持するには、 $5\% \leq R_c$ とするのがより好ましい。

【0047】半透明層の膜厚は光学的な条件と熱的条件により決まる。Agを主成分とする半透明層の場合、半透明であるためには膜厚50nm以下が好ましい。また高コントラスト、高信号振幅を得るlow-to-high媒体にするためには40nm以下が好ましい。但し半透明層としての機能を果たす上では膜厚1nm以上とするのがよい。使用するレーザ光の波長によっても最適膜厚は変化する。例えばレーザ光の波長が350～450nmの場合は膜厚5～30nmが好ましい。30nmを超えると R_c の第1保護層膜厚依存性が急峻になり、膜厚による R_c の制御がしにくくなるためである。 R_c を5～15%の範囲にするためにも、30nm以下が好ましい。また5nmより薄くすると、 $R_a - R_c$ のコントラストが小さくなる傾向があるためである。更に、高い放熱性を得るためには膜厚10nm以上が好ましい。

【0048】本発明において半透明層は、AgまたはAgを主成分とする合金からなる。Agは不純物が混ざる

と熱伝導度が低下し光の吸収が大きくなるが、一方添加元素により安定性や膜表面平坦性が改善されることもあり、10原子%以下の不純物元素を含んだ合金としてもよい。不純物元素としては、Cr、Mo、Mg、Zr、V、Nb、Hf、Ag、In、Ga、Zn、Sn、Si、Cu、Au、Al、Pd、Pt、Pb、Cr、Co、Ti、希土類元素、O、N等が挙げられる。より好ましくはこれら元素濃度が5原子%以下とする。なお、半透明層としては、屈折率の異なる誘電体層を積み重ねた誘電体多層膜（誘電体ミラー）も知られている。しかし、誘電体多層膜は環境条件により膜剥離を生じやすいし、金属のような放熱性改善効果も得られない。

【0049】十分な放熱効果を得るためには半透明層の面積抵抗率は $0.5 \Omega/\square$ 以下とするのが好ましい。より好ましくは $0.4 \Omega/\square$ 以下とする。ただし、半透明層の放熱性が高すぎると記録感度が悪化してしまうので、 $0.2 \Omega/\square$ 以上とするのが好ましい。薄い膜厚で上記面積抵抗率を達成するためには、半透明層の体積抵抗率は $100 n\Omega \cdot m$ 以下とするのが好ましい。半透明層の体積抵抗率は小さいほど良いが、事実上 $20 n\Omega \cdot m$ 以上に限られる。膜厚が100nm程度の薄膜状態では、体積抵抗率がバルク状態の10倍程度に大きくなってしまふためである。以上のように、本発明における共晶系記録層とAgを主成分とする半透明層の組合せによってlow-to-high媒体を構成することで、放熱性と結晶状態の光エネルギー吸収率を高くすることができ、高記録感度、高コントラスト、高信号振幅を達成できる。

【0050】[7]保護層

本発明において、記録層はその上下を保護層で被覆されている。半透明層に対向するものを第1保護層、反射層に対向するものを第2保護層と称する。従って本発明の媒体では、記録再生用レーザ光が基板側から入射される場合は、基本的に基板、半透明層、第1保護層、記録層、第2保護層、反射層からなり、必要に応じ保護コート層がその上に設けられる（図2）。一方、記録再生用レーザ光が膜面から入射される場合は、これとは逆の層構成となり、基板、反射層、第2保護層、記録層、第1保護層、半透明層、必要に応じ透明被覆層（カバー層）からなる（図1）。また、場合により基板の両側にこれら各層を構成しても、膜面（保護コート層）を内側にし

て両側に各層を有する媒体としても良い。

【0051】保護層の材料は、屈折率、熱伝導率、化学的安定性、機械的強度、密着性等に留意して決定される。一般的には透明性が高く高融点である誘電体を含む。具体的には、金属や半導体の酸化物、硫化物、窒化物やCa、Mg、Li等のフッ化物を用いることができる。これらの酸化物、硫化物、窒化物、フッ化物は必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。より具体的にはZnSや希土類硫化物と酸化

物、窒化物、炭化物等の耐熱性化合物の混合物が挙げられる。これらの保護層の膜密度はバルク状態の80%以上であることが機械的強度の面から望ましい。

【0052】保護層としては硫黄を含む誘電体を用いることが多い。例えば、ZnSを80mol%、SiO₂を20mol%程度の割合で混合した混合物保護層が広く用いられている。記録層の主成分であるSbやTeとの密着性に優れ、繰り返しオーバーライトや長期間の保存時における剥離による欠陥成長を抑制できるためである。具体的には、硫化亜鉛、硫化タンタル、希土類（Y、La、Ce、Nd等）硫化物のような硫化物、あるいは、Y₂O₂Sのような酸硫化物を、単独あるいは混合物として20mol%以上90mol%以下含むものが好ましい。混合物の残部は、融点又は分解温度が1000℃以上の耐熱性化合物であることが好ましい。融点又は分解温度が1000℃以上の耐熱性化合物としては、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Ho、Er、Yb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Al、Si、Ge、Pb等の酸化物、窒化物、炭化物やCa、Mg、Li等のフッ化物が挙げられる。最も好ましくは、これら耐熱性誘電体とZnSとの混合物、耐熱性誘電体とY₂O₂SとZnOとの混合物を用いる。勿論、硫黄を含まない誘電体のみからなる保護層も使用可能である。特に、第1保護層の熱伝導率は第2保護層より高めにするのが好ましい。第1保護層の近傍にはAgを含む半透明層があるものの、半透明層は反射層ほど厚くできないので、放熱性を補うために第1保護層の熱伝導率を高めるのが好ましい。このため第1保護層に硫黄を含まない酸化物や窒化物などの熱伝導率の高い材料を用いることが好ましい。

【0053】保護層は、記録再生光に対して実質的に透明で、屈折率が2.0~2.4であるような高屈折率であることが、光学的な干渉効果を最大にするために好ましい。なお、実質的に透明であるとは、複素屈折率の虚部の絶対値が、0.1以下であることを言う。好ましくは0.05以下である。記録層および保護層の膜厚は、上記機械的強度、信頼性の面からの制限の他に、多層構成に伴う干渉効果も考慮して、レーザ光の吸収効率が高く、記録信号の振幅すなわち記録状態と未記録状態のコントラストが大きくなるように選ばれる。保護層の膜厚は記録層の変形を防止するために1nm以上が好ましい。一方、保護層を構成する誘電体自体の内部応力や接している膜との弾性特性の差を小さくし、クラックが発生しにくくするためには、膜厚を500nm以下とするのが好ましい。

【0054】一般に、保護層を構成する材料は成膜レートが小さく成膜時間が長い。成膜時間を短くし製造時間を短縮しコストを削減するためには、保護層膜厚を200nm以下に抑えるのが好ましい。また、あまり厚いと基板に形成された溝の形状と記録層表面での溝形状が大

きく変わってしまうので、この点でも200nm以下が好ましい。より好ましくは150nm以下である。特に、第1保護層（半透明層と記録層のあいだの保護層）は、熱による基板や透明被覆層の変形を抑制する必要があるため、仮に半透明層が無いとすれば通常は50nm以上必要である。しかしながら、本発明では半透明層があることで、半透明層に接する基板やカバー層が受ける熱ダメージが軽減されるので、第1保護層の膜厚は1nm以上あればよい。そして、半透明層の放熱性を十分に生かすために、膜厚100nm以下と薄くするのが好ましい。さらに、約400nm程度の波長で高コントラストを得るためには40nm以下が好ましい。これにより熱伝導率の低い保護層内に熱が蓄積されるのを防ぐ。

【0055】一方、第2保護層（金属反射層と記録層のあいだの保護層）は、記録層の変形抑制のためには膜厚10nm以上が好ましい。一般に、繰り返しオーバーライトによって第2保護層内部には微視的な塑性変形が蓄積され、ひいては再生光を散乱させノイズを増加させる。これを抑制するためには保護層膜厚を60nm以下とするのが好ましい。更に、干渉効果を用いてlow-to-high媒体とするためには、約400nm程度の波長では第2保護層を30~50nm程度と厚めにするのが好ましい。そして、このように第2保護層を厚めにする場合には、金属反射層を特に熱伝導率の高いものにする。以上を総合すると、例えば波長350nm以上450nm以下の光で記録再生を行うための媒体であれば、半透明層の膜厚が5nm以上30nm以下、第1保護層の膜厚が1nm以上40nm以下、記録層の膜厚が5nm以上20nm以下、第2保護層の膜厚が30nm以上50nm以下、金属反射層の膜厚が40nm以上100nm以下とするのが好ましい。なお、第1保護層及び第2保護層は記録再生波長では実質的に透明で、かつ屈折率が2.0以上2.4以下であることを前提とする。

【0056】[8] 拡散防止層

本発明では、第1保護層が硫黄を含む誘電体を含有する場合には、半透明層と第1保護層の間に拡散防止層を設けることを特徴とする。また、金属反射層がAgを主成分とし、かつ第2保護層が硫黄を含む誘電体を含有する場合には、反射層と第2保護層の間に拡散防止層を設ける必要がある。含硫黄保護層とAgを主成分とする半透明層が直接接していると、保護層に含まれる硫黄が半透明層に拡散しAgと反応し、半透明層の機能を損なってしまうため、両層のあいだに拡散防止層を設けてこれを防ぐ必要がある。後述の実施例にあるように、Ag半透明層、硫黄を含む第1保護層、記録層、硫黄を含む第2保護層、Ag反射層を順に設けた層構成では、繰り返し記録後の特性等は良くない。

【0057】拡散防止層の材料には、半透明層を形成するAgに対し拡散しにくいこと、つまりAgと化合物や固溶体を形成しないことが要求される。かつ、保護層に

含まれる硫黄との反応性が低いかその硫化物が化学的に安定であることも要求される。拡散防止層は、半透明層または反射層内に拡散しにくい、半透明層または反射層との密着性が良い、硫黄を含む保護層との密着性が良い、硫黄原子を拡散させにくい等の条件を満たす材料が用いられる。例えば、金属又は合金、各種化合物、またはこれらの混合物から上記条件に合う材料を適宜選択して用いることができる。

【0058】金属又は合金としては、シリコン、ニッケル、タンタル、コバルト、クロム、タングステン及びバナジウムが好ましく用いられる。中でもタンタル及びニッケルは薄膜の内部応力による剥離等の問題を生ぜず安定性が良いので好ましく、特に好ましいのはタンタルである。一方、化合物としては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、半導体酸化物、半導体窒化物、半導体炭化物、非晶質カーボン等から選ばれる。安定な化合物で融点が1000℃以上の耐熱性化合物であることが好ましい。具体的には、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化タンタル、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化アルミニウム、酸化銀等が挙げられる。非晶質カーボンとしては、透明度の高い非晶質の水素化カーボンが挙げられる。中でも酸化ケイ素及び酸化タンタルは拡散防止層を形成すると同時に誘電体保護層としての役割を果たすこともできる点で好ましく、特に好ましいのは酸化ケイ素である。

【0059】なお、拡散防止層としては、記録再生光の波長での吸収率が小さいものが望ましい。特に、半透明層と第1保護層との間に設ける場合には、光学的に透過率が高いことが好ましいので、実質的に吸収のない透明誘電体であることが望ましい。反射層と第2保護層との間に設ける場合には、多少の光吸収性があってもよく、金属や合金も好適に使用できる。拡散防止層は、半透明層または反射層の光学物性と熱的物性を活かすために、できるだけ薄く設けるのが好ましい。具体的には10nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましい。ただし、薄すぎると十分な拡散防止効果が得られにくくなる場合もあるので、十分な保存安定性を得るには0.5nm以上が好ましく、1nm以上がより好ましい。透明誘電体はアモルファスであるため金属のように膜表面平坦性等が結晶粒に影響されることがなく、薄く均一な膜が作製できるので、透明誘電体からなる拡散防止層は比較的薄い膜でも使用可能である。

【0060】なお、半透明層と第1保護層を続けて設けたとき、或いは第2保護層と反射層を続けて設けたとき、半透明層が成膜雰囲気中の酸素等と反応したり、保護層に吸着した酸素等と反射層が反応したりして、一部金属酸化物の不動態からなる層が界面に形成される場合があり、実質的に拡散防止層のような役割を果たすことがある。しかしながら、このような層の拡散防止効果は大きくないので、十分な保存安定性を得るには積極的に

拡散防止層を設けることが好ましい。以上の記録層、保護層、反射層、半透明層、拡散防止層はスパッタリング法などによって形成される。これらの層は各層のスパッタリングターゲットを同一真空チャンバー内に設置したインライン装置で膜形成を行うことが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で望ましい。また、生産性の面からも優れている。

【0061】さて、本発明の媒体は、記録パワーを変化させたときのジッタの最低値や記録パワーマージンにおいても、第1保護層、記録層、第2保護層、拡散防止層、反射層からなる公知のhigh-to-low媒体に比べて改善されている。改善理由は必ずしも明らかではないが、以下のような可能性が互に影響し合い効果を奏しているものと推測される。即ち、相変化型光記録媒体の繰り返し記録特性の悪化は、記録層が記録の繰り返しにより移動してしまうことが主な原因であると考えられている。本発明の基板面入射タイプの媒体は、半透明層の上に第1保護層、記録層が設けられるが、半透明層の表面が適度に荒れているため、その後に設けられる記録層が記録の繰り返しで移動しにくい状況になっていることが考えられる。また、通常のhigh-to-low媒体と比較して記録時の熱分布が記録層の移動を小さくするような状況となっていることも推測される。さらには、通常のhigh-to-low媒体の繰り返し記録による特性劣化の主な原因が基板の熱変形等であり、本発明のAgを主成分とする半透明層を含む層構成とすることにより基板に対するダメージが小さくなるということも予測される。

【0062】〔9〕他の層構成部分

以下、本発明の光学的情報記録用媒体を構成する他の層構造部分について説明する。本発明の光学的情報記録用媒体において、基板は半透明層或いは反射層のいずれかに近接して設けられる。基板としては、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリオレフィンなどの樹脂、あるいはガラス等を用いることができる。基板側から記録再生光を入射する場合は、基板は記録再生光に対して透明とする必要がある。これらの中で、ポリカーボネートは実績もあり安価で経済性にも優れているので好ましい。基板の厚さは、通常0.05～5mm、好ましくは0.1～2mmである。基板面入射タイプの媒体であれば、金属反射層の第2保護層とは反対側に保護コート層が設けられてなる。保護コート層は例えば紫外線硬化型樹脂や、誘電体、プラスチック等からなる。保護コート層の膜厚は、通常1μm以上200μm以下である。

【0063】膜面入射タイプの媒体であれば、半透明層の第1保護層とは反対側に透明被覆層（カバー層）が設けられてなる。透明被覆層は例えば紫外線硬化型樹脂や、誘電体、プラスチック等からなる。透明被覆層は記録層等をヘッドから保護するために膜厚10μm以上が好ましい。但し、あまり厚いと光ヘッドと記録層の距離が長くなり高密度記録が行いにくくなるため、膜厚20

0 μ m以下が好ましい。一般に、基板面入射タイプの媒体よりも、膜面入射タイプの媒体のほうが光ヘッドと記録層の距離を近づけることができ、高密度記録に適している。なお、本発明の媒体は以上の層構成に限定されるものではなく、必要に応じ各層のあいだに他の層を介したり、各層を複数の膜で構成するようにしてもよい。本発明においては、以上のような層構成をとることにより、共晶系合金記録層を用いたlow-to-high媒体で初めて、繰り返し記録特性、記録パワーマージン、保存安定性等を改善することができる。或いはまた、非晶質状態からの結晶化が非晶質部又は熔融部と結晶部との境界からの結晶成長を主体として進行する記録層を用いたlow-to-high媒体において、繰り返し記録特性、記録パワーマージン、保存安定性等に優れた媒体を得ることができる。そしてこの媒体は従来知られている媒体よりも、ジッタ、記録パワーマージン、繰り返し記録特性、保存安定性等の優れた光学的情報記録用媒体である。

【0064】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これら実施例に制限されるものではない。以下においてAg半透明層、Ag反射層と呼ぶ場合はほぼ純粋なAgからなり、その薄膜状態での体積抵抗率は約30 $\Omega \cdot \text{nm}$ である。Ag合金半透明層、Ag合金反射層と呼ぶ場合はAg₉₈Cu₁Au₁合金（原子%）であり、その薄膜状態の体積抵抗率は約35 $\Omega \cdot \text{nm}$ である。面積抵抗率は体積抵抗率を膜厚で除すれば得られる。抵抗率はJIS K7194に準じた4探子法により測定した。また、基板には記録再生光案内用の溝が形成されている。なお、以下では記録再生光入射側から見て近い面を溝（グループ）、遠い面をランド（溝間）と呼ぶ。ZnS-SiO₂の屈折率は、波長630~660nmでは約2.1、波長400nm近傍では約2.3である。これ以外は、光学計算には後述する参考例に示した数値を用いた。

【0065】〔実施例1；基板入射タイプ〕

（光ディスクの作製）厚さ0.6mmのポリカーボネートからなる透明基板上に、Ag半透明層（18nm）、SiO₂拡散防止層（5nm）、ZnS-SiO₂第1保護層（90nm）、Ge₅In₃Sb₆₈Te₂₄記録層（15nm）、ZnS-SiO₂第2保護層（30nm）、SiO₂拡散防止層（5nm）、Ag反射層（120nm）をスパッタリング法によりこの順に成膜し、この上にさらに紫外線硬化樹脂からなる保護コート層を形成した。その後、これら層が形成された基板を、保護コート層を内側にして2枚貼り合わせて光ディスクを作製した。なお、基板には溝幅0.56 μ m、溝深さ67nm、溝ピッチ1.2 μ mの溝が螺旋状に形成されていた。この光ディスクに初期化操作を行って記録層を結晶化した。

【0066】（反射率の評価）この光ディスクに記録再

生光（波長635nm）を基板側から入射させて反射率を測定したところ、結晶状態（未記録状態）の反射率R_cよりアモルファス状態（記録状態）の反射率R_aの方が大きかった。すなわちlow-to-high媒体である。結晶状態反射率R_cは溝内で約11%であった。Pw=11mWで記録した時の14Tマークにおける非晶質部反射率R_aは約26%であった。R_a-R_c≈約15%であった。

【0067】（記録再生条件）波長635nm、NA0.6の光学系を有する光ディスク評価装置を用いて記録特性を測定した。記録再生光は基板側から入射させた。記録には図6に示すような分割パルス記録方式を用いた。記録条件は、線速度4m/s、消去パワーP_eと記録パワーP_wの比P_e/P_w=0.5、バイアスパワーP_b=0.8mW、基準クロック周期T=38.2nsとし、DVD規格で使用される8-16変調ランダム信号（いわゆるEFM+変調信号）を記録した。本実施例では、分割数m=n-1とし、2番目以降の記録パルス区間（P_w照射区間）の長さ $\alpha_i T$ （2 $\leq i \leq m$ ）をiによらず一定とした。また、2番目からm-1番目のオフパルス区間（P_b照射区間）の長さ $\beta_i T$ （2 $\leq i \leq m-1$ ）をiによらず一定とした。再生は、線速度4m/s、再生パワーP_r=0.8mWで行った。

【0068】（ジッタの記録パワー依存性評価）まず、オーバーライト（ダイレクトオーバーライト、DOW）を10回行い、その後再生して3Tスペースジッタ（3Tマーク間部ジッタ）を測定した。なお、マーク間部（スペース）は未記録部・消去部に対応し、マーク部は記録部に対応する。3Tスペースとは長さ3Tのマーク間部を指し、3Tスペースジッタとは記録された8-16変調信号を再生したときの、長さ3Tのマーク間部のジッタである。この測定を記録パワーP_wを1mWずつ変えて行い、3Tスペースジッタの記録パワー依存性を評価した。結果を図7（a）に示す。

【0069】（ジッタの繰り返し記録回数（DOW cycle）依存性評価）次に、Pw=11mW、Pe=5.5mWの条件で、所定回数オーバーライトを行うごとにジッタを測定し、3Tスペースジッタの繰り返し記録回数（DOW cycle）依存性を評価した。結果を図7（b）に示す。図7（a）は、記録パワー（横軸；mW）に対する3Tスペースジッタ（縦軸；%）を示し、図7（b）は、繰り返し記録（横軸）に対する3Tスペースジッタ（縦軸）を示す。ジッタは基準クロック周期T=38.2nsで規格化した値を用いた。なお、溝記録とランド記録の両方について評価をおこなった。実施例1の光ディスクは、ジッタの最低値が低く、ジッタの記録パワーマージンが大きく、繰り返し記録後の特性劣化が小さく、優れた光ディスクである。

【0070】（耐環境試験）次に、この光ディスクを80℃、85%RHの環境に100時間保つ耐環境試験を

行った。これによる膜剥がれ等の異常は見られなかった。耐環境試験の前後で、前述の光ディスク評価装置を用いて記録特性を測定した。前述と同様の記録再生条件のもとで、 $P_w = 11 \text{ mW}$ 、 $P_e = 5.5 \text{ mW}$ とし、8-16変調ランダム信号を溝内に10回オーバーライトしたのち、再生してジッタの測定を行った。耐環境試験の前後で3Tスペースジッタはそれぞれ9.8%と9.6%であり、耐環境試験による劣化は小さかった。なお、3Tスペースジッタは基準クロック周期 38.2 nsで規格化した。以上の評価から、実施例1の光ディスクは繰り返し記録特性、記録パワーマージン、保存安定性の全てに優れている。

【0071】[比較例1；基板入射タイプ；半透明層なし]

(光ディスクの作製)厚さ0.6mmのポリカーボネートからなる透明基板上に、ZnS-SiO₂第1保護層(75nm)、Ge₅In₃Sb₆₈Te₂₄記録層(15nm)、ZnS-SiO₂第2保護層(20nm)、SiO₂拡散防止層(5nm)、Ag反射層(120nm)をスパッタリング法によりこの順に成膜し、この上にさらに紫外線硬化樹脂からなる保護コート層を形成した。その後、これら層が形成された基板を、保護コート層を内側にして2枚貼り合わせて光ディスクを作製した。なお、基板の溝形状は実施例1と同様であった。この光ディスクに初期化操作を行って記録層を結晶化した。

【0072】(反射率の評価)この光ディスクはR_cよりR_aの方が小さかった。すなわちhigh-to-low媒体である。R_cは溝内で約14%であった。 $P_w = 11 \text{ mW}$ で記録した時の14TマークにおけるR_aは約3%であった。

(ジッタ評価)この光ディスクに実施例1と同様の評価をおこなった。結果を図8に示す。比較例1の光ディスクは、ジッタの最低値、ジッタの記録パワーマージン、繰り返し記録後の特性の全ての点で、実施例1の光ディスクよりも劣っていた。

(耐環境試験)実施例1と同様の評価を行ったところ、耐環境試験の前後での、基準クロック周期で規格化した3Tスペースジッタはそれぞれ11.2%と11.5%であり、耐環境試験による劣化は小さかった。

【0073】[比較例2；基板入射タイプ；拡散防止層なし]Ag半透明層(18nm)と第1保護層のあいだに拡散防止層が無いこと以外は実施例1と同様に、光ディスクを作製した。基板の溝形状も実施例1と同様である。この光ディスクに初期化操作を行って記録層を初期結晶化した。この光ディスクの反射率は、R_cよりR_aの方が約15%大きい。すなわちlow-to-high媒体である。この光ディスクに実施例1と同様の評価をおこなった。結果を図9に示す。比較例1の光ディスクは、ジッタの最低値、繰り返し記録後の特性の点で、実施例1の光ディスクよりも劣っていた。特に繰り返し記録による

特性劣化が著しかった。次に、この光ディスクを80℃、85%RHの環境に100時間保つ耐環境試験を行ったところ、反射層の変色が観察された。第1保護層からの硫黄の拡散によってAg反射層が変質したと思われる。

【0074】[実施例2；基板入射タイプ；多値記録](光ディスクの作製)厚さ0.6mmのポリカーボネートからなる透明基板上に、Ag半透明層(15nm)、SiO₂拡散防止層(5nm)、ZnS-SiO₂第1保護層(25nm)、Ge₅In₃Sb₆₈Te₂₄記録層(14nm)、ZnS-SiO₂第2保護層(30nm)、SiO₂拡散防止層(5nm)、Ag反射層(100nm)をスパッタリング法によりこの順に成膜し、この上にさらに紫外線硬化樹脂からなる保護コート層を形成した。その後、これら層が形成された基板を、保護コート層を内側にして2枚貼り合わせて光ディスクを作製した。なお、基板には溝幅0.4μm、溝深さ45nm、溝ピッチ0.8μmの溝が螺旋状に形成されていた。この光ディスクに初期化操作を行って記録層を結晶化した。

(反射率の評価)この光ディスクに記録再生光(波長402nm)を基板側から入射させると、R_cよりR_aの方が大きかった。すなわちlow-to-high媒体である。光学計算により反射率を求めたところ、R_cの計算値は14%、R_aの計算値は37%であった(波長は405nmと仮定)。

【0075】(多値記録での記録特性の評価)本実施例の光ディスクについて、波長402nm、NA0.65の光学系を有する光ディスク評価装置を用いて以下の原理で多値記録を行い記録特性を測定した。記録再生光は基板側から入射させた。記録パワー P_w 、バイアスパワー P_b 、 P_w 照射区間 t_w 、 P_b 照射区間 t_b 、 t_w と t_b の和を τ 、記録線速度を v とする。 τ を一定として t_w の τ に対する比 t_w/τ を変化させることで、一定区間内(τ と v の積 $v\tau$ に相当する区間)に形成される非晶質マークの面積を変化させることができる。その区間内における反射率は、区間内の非晶質マークの面積とバックグラウンドの結晶状態の面積との比に応じて決まる。従って、 t_w/τ を段階的に変化させることで反射率を段階的に変化させることができる。反射率の閾値を多段階に設定することにより、1区間に3値以上の情報が記録できる(K. Kiyono M. Horie, T. Ohno, T. Uematsu, T. Hashizume, M. P. O' Neill, K. Balasubramanian, R. Narayan, D. Warland, and T. Zhou, Japanese Journal of Applied Physics, 40(2001), 1855ページ)。なお、共晶系合金記録層は、記録層が再凝固するときの再結晶化が著しいので、 $t_b = 0$ の場合にはほぼ完全に結晶化する。そして、 t_b を増加させるにつれ冷却効果が大きくなり、再結晶化が抑制されて非晶質マークのサイズが大きくなる。 t_b/τ を単調に増加させる

と、 t_b/τ が0から70~80%程度に達するまでは非晶質マークサイズが大きくなり、その間は単調に反射率が増加する。なお、多値記録においては消去パワーという概念は存在しない。

【0076】記録条件は、線速度5m/s、記録パワーPw=5.5mW、バイアスパワーPb=0.5mWとし、 $\tau=50\text{ nsec}$ 、 $v\tau=0.25\mu\text{m}$ とし、 t_w/τ を変化させて記録を行い、図10に示すように反射率を8段階に変化させ、8値記録を行った。図10において縦軸は再生信号の電圧値であり反射率に対応する。最も低反射率であるレベル8が完全に結晶化した状態であり、光学計算により求めた反射率Rcにはほぼ一致した。最も高反射率であるレベル1は光学計算により求めた反射率Raよりやや低めとなった。実測値での比較ではRcとRaとで10%以上の反射率差が得られた。この光ディスクに繰り返しオーバーライトを行い各反射率レベルの変化を観察した。図10に示すように、繰返し記録1万回後も反射率はほとんど変化しなかった。次にこのディスクに、線速度5m/sで記録パワーPw=5.5mWのレーザ光を直流的に照射したのち、照射部の反射率を測定した。ディスクを初期化して約10回オーバーライトを行った後の結晶部の反射率を100%とすると、照射部の反射率は100%であった。

【0077】(2値記録での記録特性の評価)次に、この光ディスクについて通常の2値記録を行い記録特性を評価した。記録には図6に示すような分割パルス記録方式を用いた。記録条件は、線速度7m/s、記録パワーPw=5.1mW、消去パワーPe=2.2mW、バイアスパワーPb=0.5mW、2Tマーク長(最短マーク長)約0.23 μm とし、(1,7)RL-L方式によるマーク長変調記録を行った。本実施例では、分割数m=n-1とし、2番目以降の記録パルス区間(Pw照射区間)の長さ $\alpha_i T$ ($2 \leq i \leq m$)をiによらず一定とした。また、2番目からm-1番目のオフパルス区間(Pb照射区間)の長さ $\beta_i T$ ($2 \leq i \leq m-1$)をiによらず一定とした。再生は、線速度3.1m/s、再生パワーPr=0.5mWで行った。

【0078】以上の条件で、所定回数オーバーライトを行うごとにジッタを測定し、イコライザーを介して2値化した後のData to clockジッタについて繰返し記録回数(DOW cycle)依存性を評価した。その結果、繰返し記録1万回程度までジッタは増加せず、9%以下であった。なお、Data to clockジッタは、データに含まれる全ての長さのマーク及びマーク間のゆらぎを基準クロック周期を基準に評価した値である。次にこのディスクに、線速度7m/sで記録パワーPw=5.1mWのレーザ光を直流的に照射したのち、照射部の反射率を測定した。ディスクを初期化して約10回オーバーライトを行った後の結晶部の反射率を100%とすると、照射部の反射率は110~115%

であった。

【0079】[比較例3;基板入射タイプ;多値記録;半透明層なし]

(光ディスクの作製)厚さ0.6mmのポリカーボネートからなる透明基板上に、ZnS-SiO₂第1保護層(40nm)、Ge₅In₃Sb₆₈Te₂₄記録層(13nm)、ZnS-SiO₂第2保護層(8nm)、SiO₂拡散防止層(5nm)、Ag反射層(100nm)をスパッタリング法によりこの順に成膜し、この上にさらに紫外線硬化樹脂からなる保護コート層を形成した。その後、これら層が形成された基板を、保護コート層を内側にして2枚貼り合わせて光ディスクを作製した。なお、基板には溝幅0.4 μm 、溝深さ50nm、溝ピッチ0.8 μm の溝が螺旋状に形成されていた。この光ディスクに初期化操作を行って記録層を結晶化した。

【0080】(反射率の評価)この光ディスクに記録再生光(波長402nm)を基板側から入射させると、RcよりRaの方が小さかった。すなわちhigh-to-low媒体である。光学計算により反射率を求めたところ、Rcの計算値は31%、Raの計算値は6%であった(波長は405nmと仮定)。

(多値記録での記録特性の評価)この光ディスクに実施例2と同条件で多値記録を行い記録特性を評価した。図11に示すように反射率を8段階に変化させ、8値記録を行った。この例では、最低反射率と最高反射率は実施例2とほぼ同等であるが、最も高反射率であるレベル1が完全に結晶化した状態である。この光ディスクに繰り返しオーバーライトを行い各反射率レベルの変化を観察した。図11に示すように、繰返し記録100回以降、レベル1の反射率が大きく低下し8値多値記録には不適当な状態となった。

【0081】(2値記録での記録特性の評価)次に、この光ディスクに実施例2とほぼ同条件で通常の2値記録を行い記録特性を評価した。以上の条件で、所定回数オーバーライトを行うごとにジッタを測定し、Data to clockジッタの繰返し記録回数(DOW cycle)依存性を評価した。その結果、繰返し記録2000回程度までジッタはほとんど増加せず9%以下を維持したが、その後急激に悪化した。すなわち、通常の2値記録では反射率が多少低下してもすぐにはジッタが目立って悪化することはないので、この光ディスクでも1000回以上の繰返しオーバーライトが可能であった。しかし多値記録では反射率低下による劣化がほとんど許されず、1000回程度しか使用できなかった。従って、特に多値記録方式には本発明の媒体が有効である。

【0082】[実施例3;膜面入射タイプ;A1N保護層]厚さ1.1mmのポリカーボネートからなる透明基板上に、Ag₉₈Cu₁Au₁合金反射層(80nm)、SiO₂拡散防止層(5nm)、ZnS-SiO₂第2保護層(30nm)、Ge₃In₅Sb₆₇Te₂₅記録層(12

nm)、AlN第1保護層(30nm)、Ag₉₈Cu₁Au₁半透明層(15nm)をスパッタリング法によりこの順に成膜した。AlNは、ZnS-SiO₂より熱伝導率が高い。この上にさらに、紫外線硬化樹脂からなる厚さ約100μmの透明被覆層(カバー層)を形成し、光ディスクを作製した。なお、基板には溝幅0.32μm、溝深さ40nm、溝ピッチ0.66μmの溝が螺旋状に形成されている。この光ディスクに初期化操作を行って記録層を初期結晶化した。この光ディスクに記録再生光(波長402nm)を基板側から入射させると、R_cよりR_aの方が大きかった。すなわちlow-to-high媒体である。光学計算により反射率を求めたところ、R_cの計算値は12%、R_aの計算値は35%であった(波長は405nmと仮定)。

【0083】この光ディスクについて、波長402nm、NA0.85の光学系を有する光ディスク評価装置を用いて記録特性を測定した。記録再生光は膜面側から入射させた。記録には実施例1と同様の分割パルス記録方式を用いた。記録条件は、線速度5.7m/s、記録パワーP_w=3.7mW、消去パワーP_e=1.7mW、バイアスパワーP_b=0.3mW、2Tマーク長(最短マーク長)0.173μm、基準クロック周波数(1/T)=66MHzとし、(1,7)RL方式によるマーク長変調記録を行った。再生は、線速度5.7m/s、再生パワーP_r=0.3mWで行った。以上の条件で、所定回数オーバーライトを行うごとにジッタを測定し、イコライザーを介して2値化した後のData to clockジッタの繰返し記録回数(DOW cycle)依存性を評価した。その結果、繰返し記録5万回程度までジッタ増加は1%未満であり、10%を超えることはなかった。

【0084】[実施例4;膜面入射タイプ]厚さ1.1mmのポリカーボネートからなる透明基板上に、Ag₉₈Cu₁Au₁合金反射層(80nm)、SiO₂拡散防止層(5nm)、ZnS-SiO₂第2保護層(30nm)、Ge₃In₅Sb₆₇Te₂₅記録層(12nm)、ZnS-SiO₂第1保護層(25nm)、SiO₂拡散防止層(5nm)、Ag₉₈Cu₁Au₁半透明層(15nm)をスパッタリング法によりこの順に成膜した。この上にさらに、紫外線硬化樹脂からなる厚さ約100μmの透明被覆層(カバー層)を形成し、光ディスクを作製した。なお、基板には溝幅0.32μm、溝深さ40nm、溝ピッチ0.66μmの溝が螺旋状に形成されている。この光ディスクに初期化操作を行って記録層を初期結晶化した。この光ディスクに記録再生光(波長402nm)を基板側から入射させると、R_cよりR_aの方が大きかった。すなわちlow-to-high媒体である。光学計算により反射率を求めたところ、R_cの計算値は12%、R_aの計算値は36%であった(波長は405nmと仮定)。

【0085】この光ディスクについて、波長402nm、NA0.85の光学系を有する光ディスク評価装置を用いて記録特性を測定した。記録再生光は膜面側から入射させた。記録には実施例1と同様の分割パルス記録方式を用いた。記録条件は、線速度5.7m/s、2Tマーク長(最短マーク長)0.173μm、基準クロック周波数(1/T)=66MHzとし、(1,7)RL方式によるマーク長変調記録を行った。再生は、線速度5.7m/s、再生パワーP_r=0.3mWで行った。まず、オーバーライトを10回行い、その後再生してData to clockジッタを測定した。記録パワーP_wなどを変化させて測定を行ったところ、P_w=3.5mW、P_e=1.7mW、P_b=0.3mWにおいてジッタが約8%で最小となった。次にP_b、P_eを一定としてP_wを変化させたところ、P_w=3.4mW±0.4mWの範囲において、ジッタが約9%以下であった。

【0086】更に、記録パワーP_w=3.4mW、消去パワーP_e=1.7mW、バイアスパワーP_b=0.3mWの条件で記録再生を行ったところ、Data to clockジッタは9%以下と良好であった。同一条件で繰返しオーバーライトを行ったところ、繰返し記録5万回程度までジッタ増加は1%未満であった。次にこのディスクに、線速度5.7m/sで記録パワーP_w=3.4mWのレーザ光を直流的に照射したのち、照射部の反射率を測定した。ディスクを初期化して約10回オーバーライトを行った後の結晶部の反射率を100%とすると、照射部の反射率は114%であった。

【0087】[比較例4;膜面入射タイプ媒体;半透明層なし]厚さ1.1mmのポリカーボネートからなる透明基板上に、Ag₉₈Cu₁Au₁合金反射層(80nm)、SiO₂拡散防止層(3nm)、ZnS-SiO₂第2保護層(3nm)、Ge₃In₅Sb₆₇Te₂₅記録層(12nm)、ZnS-SiO₂第1保護層(35nm)をスパッタリング法によりこの順に成膜した。この上にさらに、紫外線硬化樹脂からなる厚さ約100μmの透明被覆層(カバー層)を形成し、光ディスクを作製した。なお、基板には溝幅0.32μm、溝深さ40nm、溝ピッチ0.66μmの溝が螺旋状に形成されている。この光ディスクに初期化操作を行って記録層を初期結晶化した。この光ディスクに記録再生光(波長402nm)を基板側から入射させると、R_cよりR_aの方が小さかった。すなわちhigh-to-low媒体である。光学計算により反射率を求めたところ、R_cの計算値は32%、R_aの計算値は7%であった(波長は405nmと仮定)。

【0088】この光ディスクについて、実施例4と同条件で評価を行った。再生は、線速度5.7m/s、再生パワーP_r=0.3mWで行った。まず、オーバーライトを10回行い、その後再生してData to cl

ockジッタを測定した。記録パワーPwなどを変化させて測定を行ったところ、Pw=3.8mW、Pe=1.7mW、Pb=0.3mWにおいてジッタが約9%で最小となった。次にPb、Peを一定としてPwを変化させたところ、Pw=3.8mW±0.4mWの範囲において、ジッタが約10%以下であった。更に、記録パワーPw=3.4mW、消去パワーPe=1.7mW、バイアスパワーPb=0.3mWの条件で記録再生を行ったところ、Data to clockジッタは9%以下と良好であった。しかし同一条件で繰返しオーバーライトを行ったところ、繰返し記録2000回程でジッタが顕著に増加した。

【0089】[参考例]以下に本発明の媒体及び従来の媒体の光学的・熱的特性について、計算例を示す。本発明においては、 $Ra-Rc \geq 15\%$ を高コントラストで好ましいとしているが、これは実測値によるものである。これは、計算値で概ね $Ra-Rc \geq 20\%$ に相当する。以下では、特定の層構成において特定の層の膜厚を変化させたときに、計算値で $Ra-Rc \geq 20\%$ なる光学特性が得られるかどうか(高コントラストか否か)を

基準に、評価を行う。計算法は、例えば「光学薄膜」(H.A.Macleod 著、日刊工業新聞社1989.11.30発行)に示されているような、光学的な多重干渉効果を考慮した一般的な手法である。記録再生光の波長は405nmと*

表-1

波長	400nm		650nm	
	n	k	n	k
Ag	0.173	1.95	0.14	4.15
Au	1.66	1.96	0.166	3.15
Cu	1.18	2.21	0.21	3.67
Al	0.49	4.86	1.47	7.79

また、各種合金とそれぞれの複素屈折率(実測値)は以下の通りである。

Ag合金 0.089-2.03i

Au合金 1.66-1.96i

Cu合金 1.18-2.21i

Al合金 0.39-3.62i

【0093】反射層は透過光が無視できる程度に厚いものとする。膜厚100~200nmの範囲であれば光学的には大差ない。記録再生光の入射側には屈折率1.56の透明基板があるものとする。基板の厚みは入射レーザ光のコヒーレント長より十分大きく、基板内での多重干渉はないものとする。よって計算上は、屈折率1.56の媒質から多層膜に入射するものとする。

(1) 第1保護層/記録層/第2保護層/Ag合金反射層(第1保護層側から光を入射)

半透明層を有しないこの層構成は、書き換え型CD(CD-RW)等で広く用いられている。以下、単に4層構成と呼ぶこととする。まず、記録層として記録層Aを用いた。記録層の膜厚を変化させ、さらにそれぞれについ※50

*した。いずれの媒体もlow-to-high媒体である。

【0090】記録層とそれぞれの複素屈折率(実測値)は以下の通りである。

記録層A: $In_3Ge_5Sb_{69}Te_{23}$

結晶状態の複素屈折率 1.35-3.34i

非晶質状態の複素屈折率 2.46-2.90i

記録層B: $Ge_2Sb_2Te_5$

結晶状態の複素屈折率 2.2-3.3i

非晶質状態の複素屈折率 3.1-2.1i

第1及び第2保護層は誘電体からなり、屈折率は2.32で吸収は無いものとする。このような屈折率を示す保護層としては、ZnS、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸硫化イットリウム、酸化チタン等を主成分とする保護層がある。拡散防止層に用いるSiO₂の屈折率は1.6である(実測値)。

【0091】表-1にAg、Au、Cu、Alの波長ごとの複素屈折率(n-k)の文献値を示す(Handbook of Optical Constants of Solids, Edited by Edward D. Palik, Academic Press, Inc., 1985, Orlando, Florida, USA)。示した波長には±10nm程度の誤差がある。

【0092】

【表1】

※第1及び第2保護層の膜厚を変化させる場合のRa-Rcを光学計算した。この結果を等高線図にして図12に示す。図において(a)、(b)、(c)、(d)はそれぞれ記録層の膜厚5, 10, 15, 20nmの場合である。各図において $Ra-Rc \geq 20\%$ となる領域、つまり高コントラスト領域は斜線で示してある。以下同様である。

【0094】次に記録層として記録層Bを用いた。記録層の膜厚を変化させ、さらにそれぞれについて第1及び第2保護層の膜厚を変化させた場合のRa-Rcを光学計算した。この結果を等高線図にして図13に示す。図12に示すように記録層Aでは高コントラスト領域は極めて狭く、膜厚のマージンはほとんどなく實際上実現困難である。一方、図13に示すように記録層Bでは高コントラスト領域が第1保護層膜厚40nm近傍にいくらか存在する。次に図14に、記録層Aを用い記録層膜厚12nmとし、(a)反射層をAg合金とした場合、

(b)反射層をAl合金とした場合の結果を示す。いずれも等高線図はほとんど差がなく、高コントラストはほ

とんど得られない。すなわち、記録層Bでは半透明層の無い従来の4層構成によるlow-to-high媒体でも高コントラストを得られる領域があるのに対し、記録層Aでは同構成で高コントラストを得ることはほとんど不可能である。

【0095】(2) 半透明層/第1保護層/記録層A/第2保護層/Ag合金反射層(半透明層側から光を入射)

まず、半透明層を厚さ15nmのAg合金とした(本発明の態様に相当)。記録層の膜厚を12nmとし、第1及び第2保護層の膜厚を変化させる場合のRa-Rcを光学計算した。この結果を等高線図にして図15に示す。次に、半透明層を厚さ5nmのAl合金として同様に光学計算した結果を図16に示す。いずれも第2保護層膜厚40nm近傍で高コントラストが達成できる。すなわちAl合金半透明層でAg合金半透明層と同等の光学特性を得るには、膜厚をかなり薄くする必要がある。しかし、膜厚5nmのAl合金では放熱効果は殆どないと考えられる。さらに、半透明層としてAu合金を用いた。半透明層の膜厚を変化させ、さらにそれぞれについて第1及び第2保護層の膜厚を変化させる場合のRa-Rcを光学計算した。この結果を等高線図にして図17に示す。図において(a)、(b)、(c)、(d)はそれぞれ半透明層の膜厚5、10、15、20nmの場合である。同様に半透明層としてCu合金を用いた場合の計算結果を図18に示す。すなわちAu合金半透明層、Cu合金半透明層では高コントラストを得ることは困難である。

【0096】(3) Ag合金半透明層/第1保護層/記録層A/第2保護層/Ag合金反射層(半透明層側から光を入射、本発明の態様に相当)

半透明層の膜厚を変化させ、さらにそれぞれについて第1及び第2保護層の膜厚を変化させる場合のRa-Rc及びRcを光学計算した。この結果を等高線図にして図19~図25に示す。それぞれ、半透明層の膜厚5、10、15、20、30、40、50nmの場合である。図において(a)、(b)はそれぞれRa-Rc、Rcである。いずれも、高コントラスト領域は概ね第2保護層膜厚が30~50nmの範囲に存在する。Ra-Rc \geq 20%となる領域は第1保護層膜厚0~40nmの範囲に存在する。また、 $5\leq Rc\leq 15(\%)$ となる領域は概ね第1保護層膜厚25~45nmの範囲に広く存在する。半透明層膜厚が30nm以下であれば、両方を満たす領域が存在している。更に、半透明層が40nmを超えて厚くなると高コントラスト領域は急激に小さくなってしまふ。Rc $\leq 15(\%)$ となる領域も殆どない。

【0097】(4) Ag合金半透明層/(SiO₂拡散防止層)/硫黄を含有する第1保護層/記録層A/第2保護層/Ag合金反射層(半透明層側から光を入射)

半透明層膜厚15nm、拡散防止層膜厚0nm又は5n

m、記録層膜厚12nmとして、それぞれについて第1及び第2保護層の膜厚を変化させる場合のRa-Rcを光学計算した。この結果を等高線図にして図26に示す。図26(a)は拡散防止層膜厚0nm、つまり拡散防止層が無い場合であり、図26(b)は拡散防止層膜厚5nmの場合である(本発明の態様に相当)。拡散防止層の追加による光学特性の変化はほとんど見られない。

【0098】

【発明の効果】相変化型光学的情報記録用媒体において本発明の層構成とすることにより、従来の層構成からなる記録の媒体と比較し、ジッタ、記録パワーマージン、繰り返し記録による特性劣化、保存安定性等を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光学的情報記録用媒体の層構成の一例である。

【図2】 本発明の光学的情報記録用媒体の層構成の他の一例である。

【図3】 本発明の光学的情報記録用媒体の層構成の他の一例である。

【図4】 本発明の光学的情報記録用媒体の層構成の他の一例である。

【図5】 記録パワーの印加状態とそれによる再生信号の変化を示す図である。

【図6】 分割パルス記録方式の一例の説明図である。

【図7】 実施例1の光ディスクにおける3Tスペースジッタと記録パワー(a)、及び繰り返し記録(b)との関係を示すグラフ。

【図8】 比較例1の光ディスクにおける3Tスペースジッタと記録パワー(a)、及び繰り返し記録(b)との関係を示すグラフ。

【図9】 比較例2の光ディスクにおける3Tスペースジッタと記録パワー(a)、及び繰り返し記録(b)との関係を示すグラフ。

【図10】 実施例2の光ディスクの反射率の繰り返し記録回数依存性を示すグラフ

【図11】 比較例3の光ディスクの反射率の繰り返し記録回数依存性を示すグラフ

【図12】 参考例(1)のRa-Rcの光学計算例

【図13】 参考例(1)のRa-Rcの光学計算例

【図14】 参考例(1)のRa-Rcの光学計算例

【図15】 参考例(2)のRa-Rcの光学計算例

【図16】 参考例(2)のRa-Rcの光学計算例

【図17】 参考例(2)のRa-Rcの光学計算例

【図18】 参考例(2)のRa-Rcの光学計算例

【図19】 参考例(3)のRa-Rc、Rcの光学計算例

【図20】 参考例(3)のRa-Rc、Rcの光学計算例

33

34

【図21】 参考例(3)の R_a-R_c 、 R_c の光学計算例

【図22】 参考例(3)の R_a-R_c 、 R_c の光学計算例

【図23】 参考例(3)の R_a-R_c 、 R_c の光学計算例

【図24】 参考例(3)の R_a-R_c 、 R_c の光学計算例

【図25】 参考例(3)の R_a-R_c 、 R_c の光学計算例

【図26】 参考例(4)の R_a-R_c の光学計算例

【符号の簡単な説明】

- 1 半透明層
- 2 第1保護層
- 3 相変化型記録層
- 4 第2保護層
- 5 金属反射層
- 6、8 基板
- 7 カバー層(透明被覆層)
- 9 保護コート層
- 10 11、12 拡散防止層

【図1】

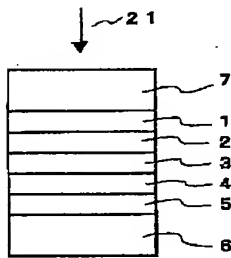


図 1

【図2】

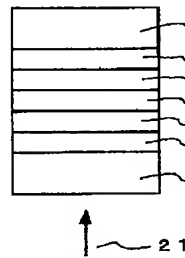


図 2

【図3】

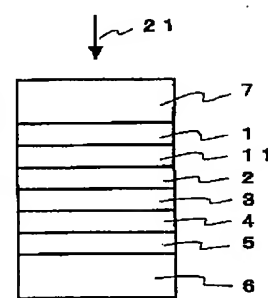


図 3

【図4】

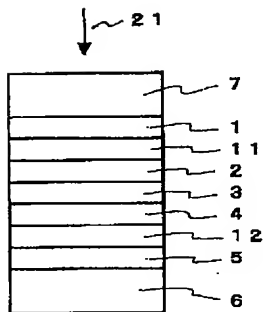
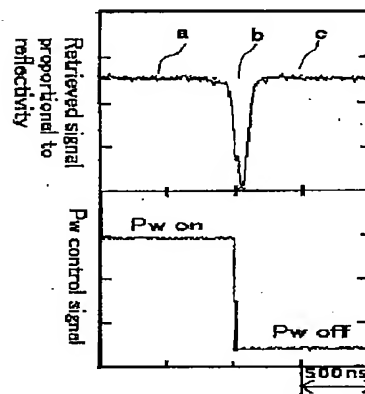


図 4

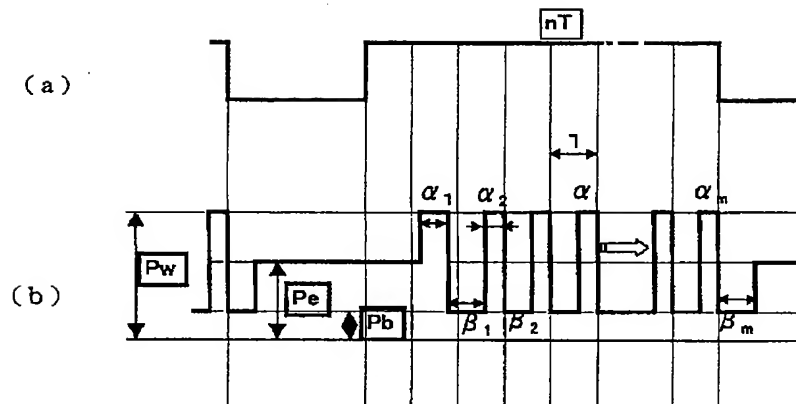
【図5】

図 5



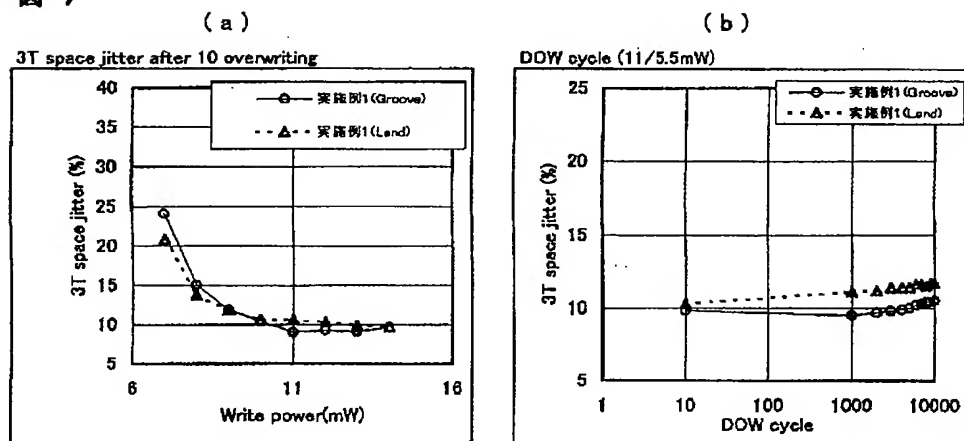
【図6】

図 6

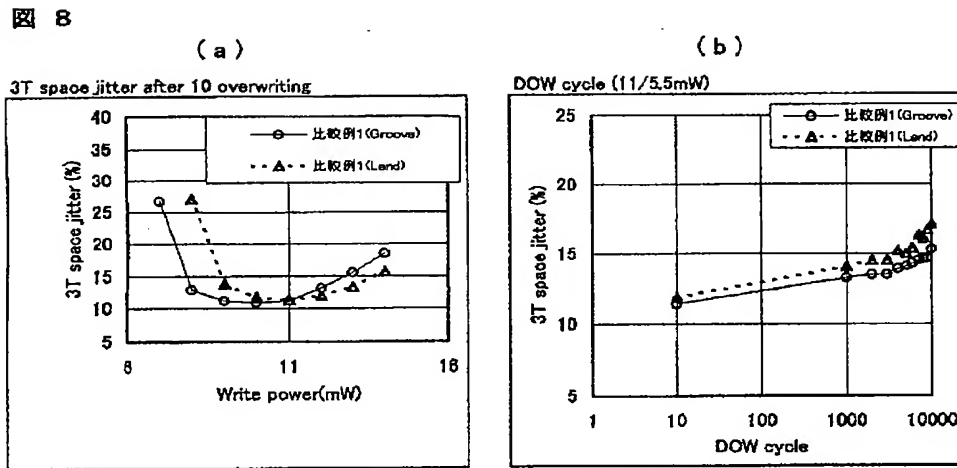


【図7】

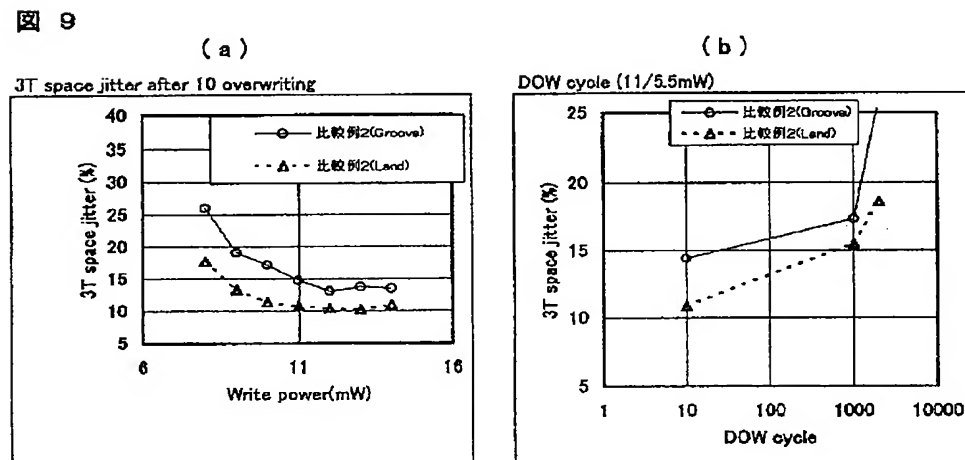
図 7



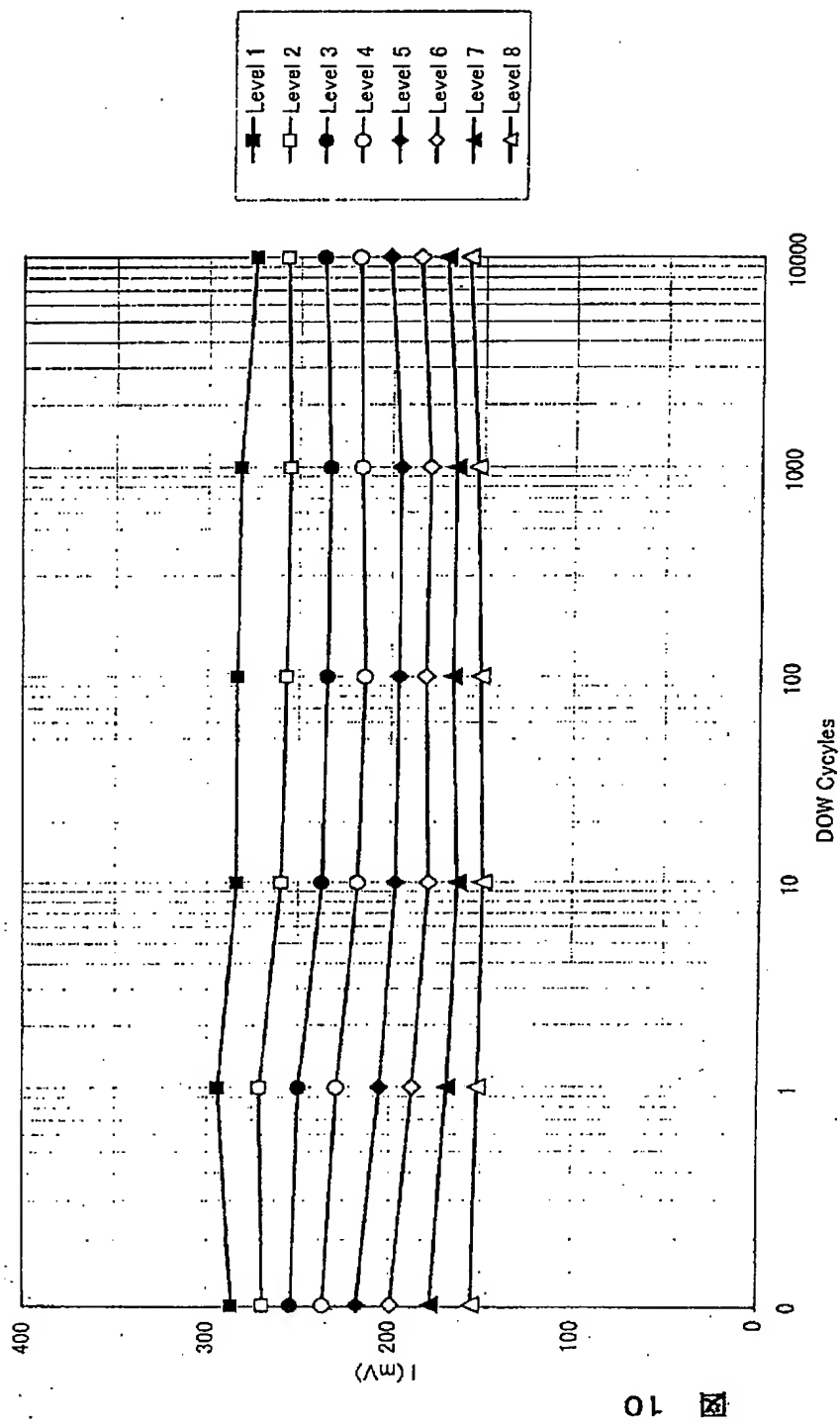
【図8】



【図9】



【図10】



【図11】

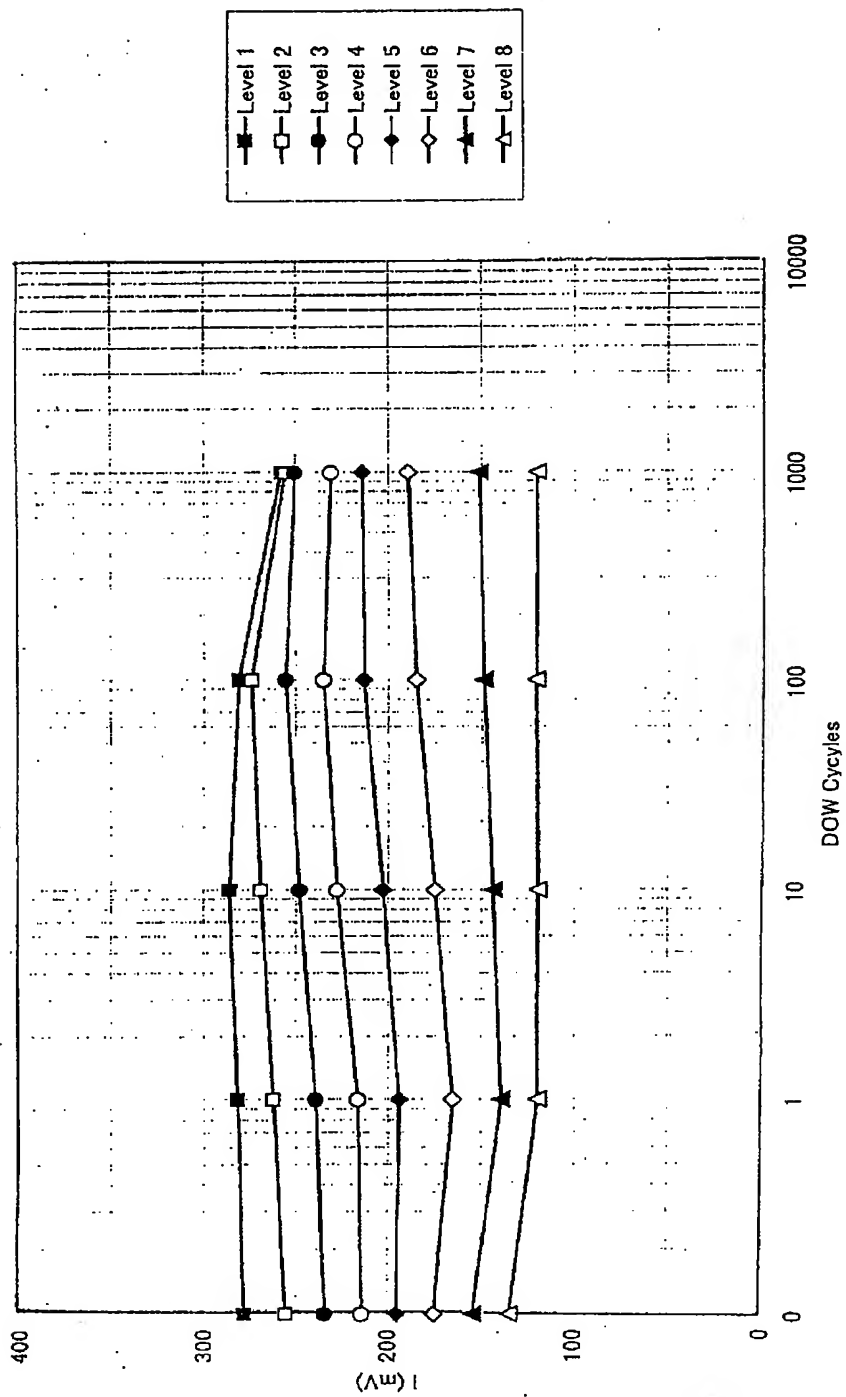


図 11

【図12】

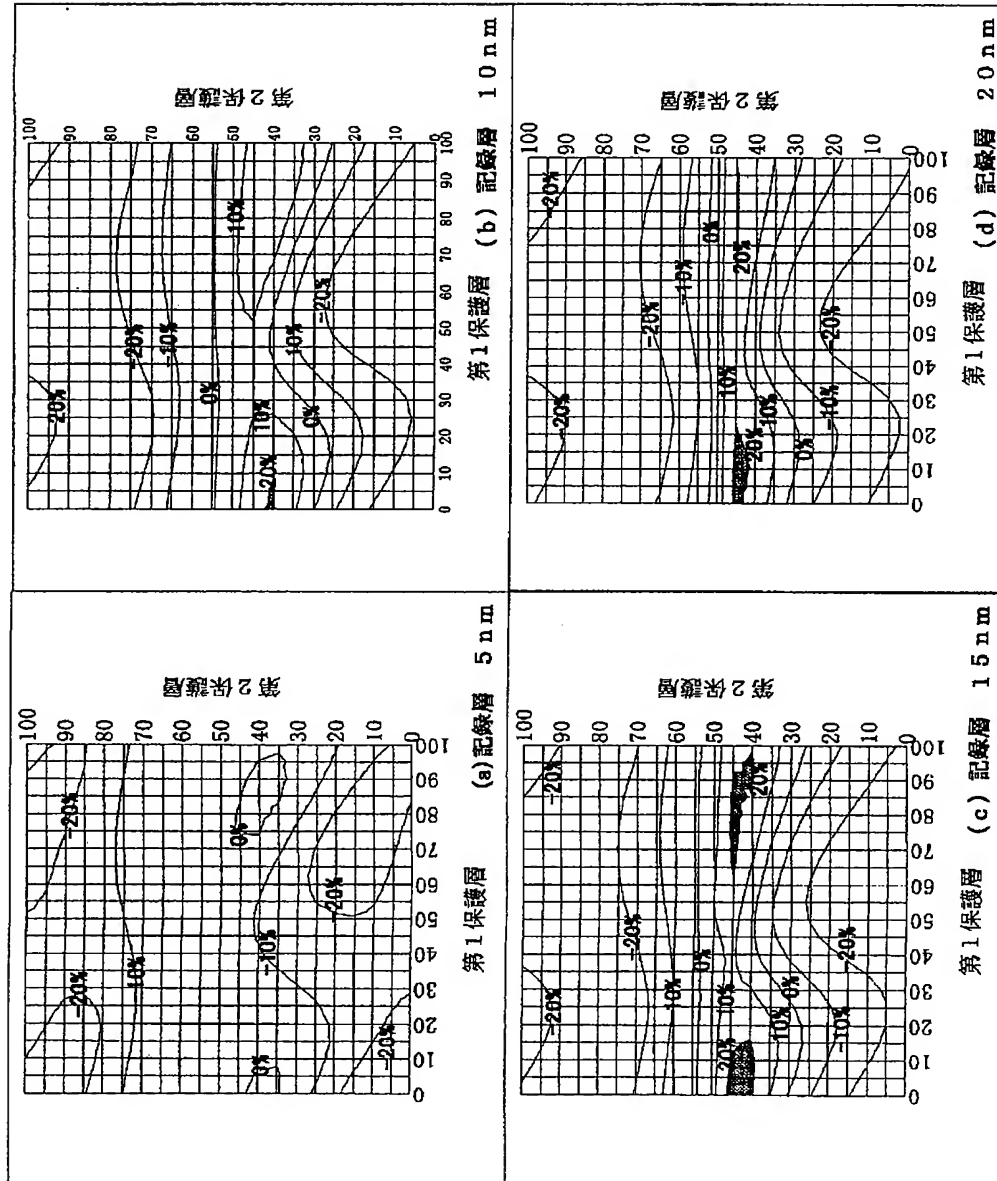


図 12

【図13】

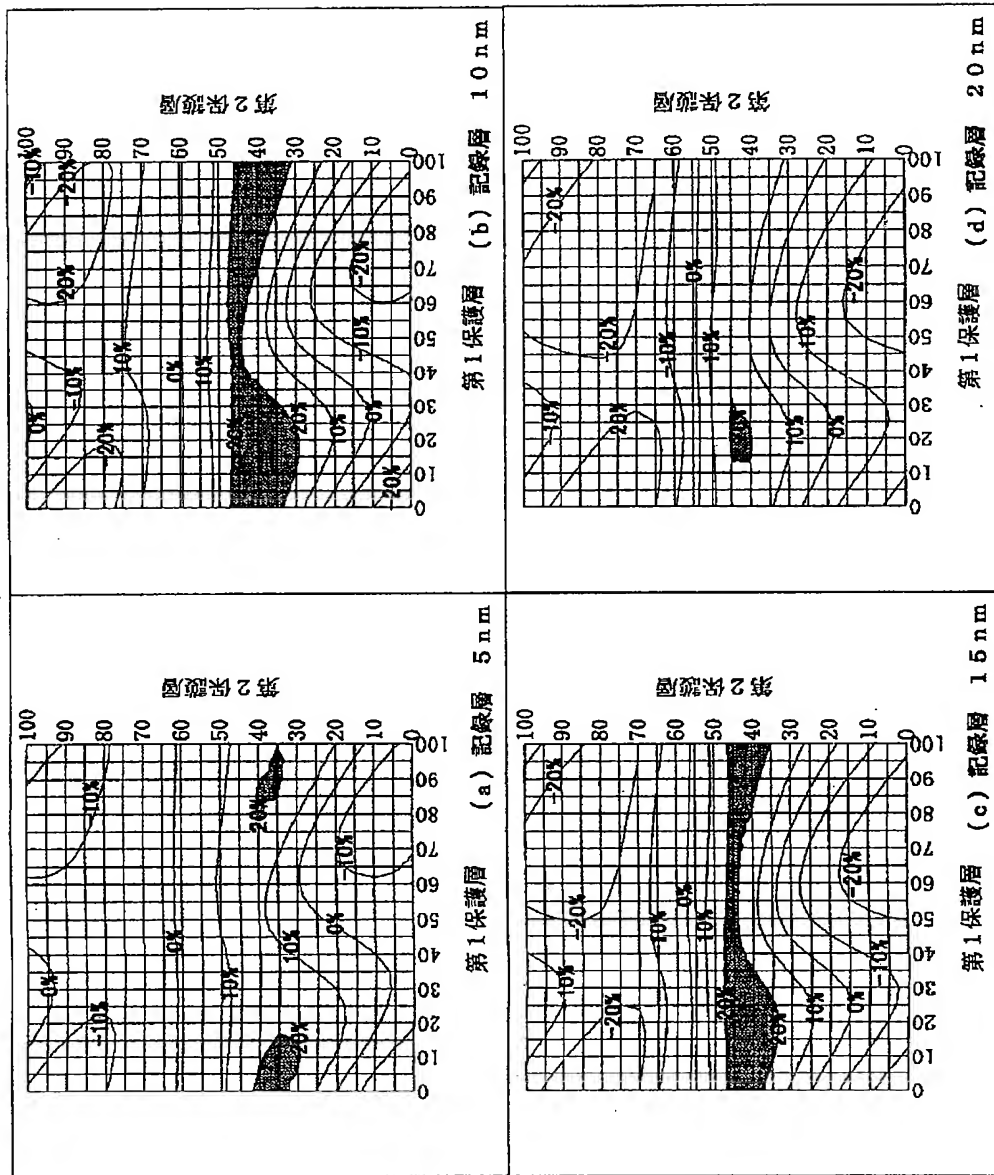


図 13

【図14】

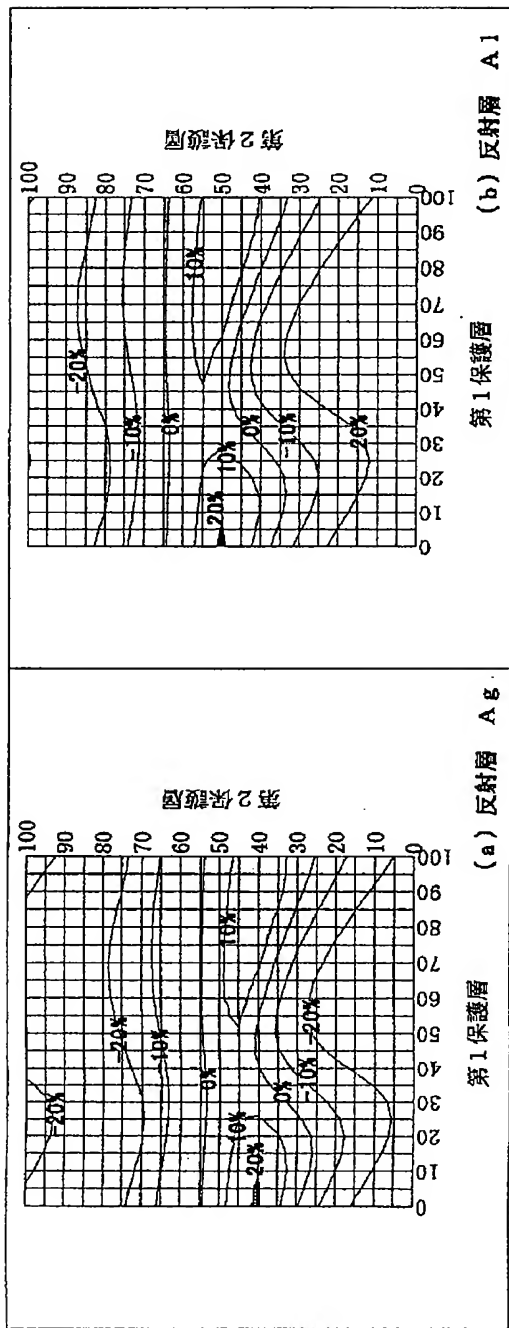


図 14

【図26】

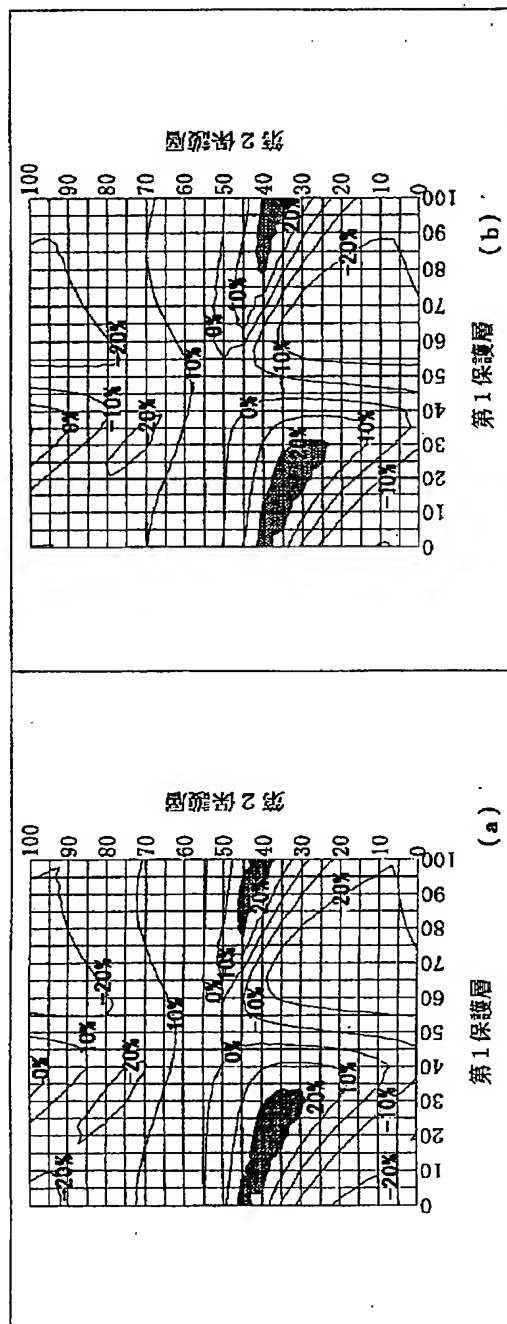


図 26

【図15】

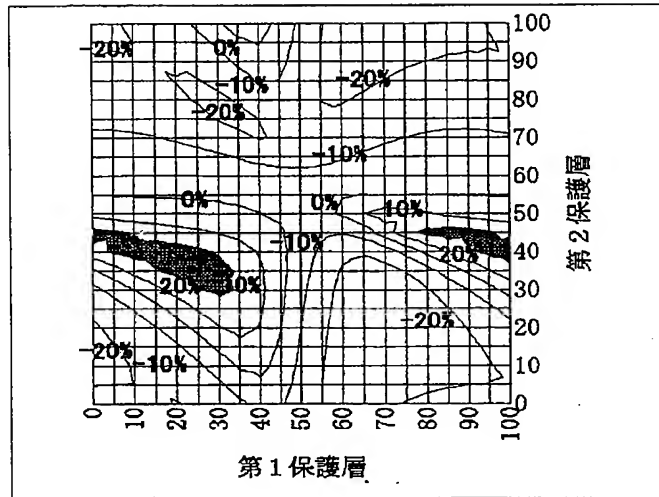


図 15

【図16】

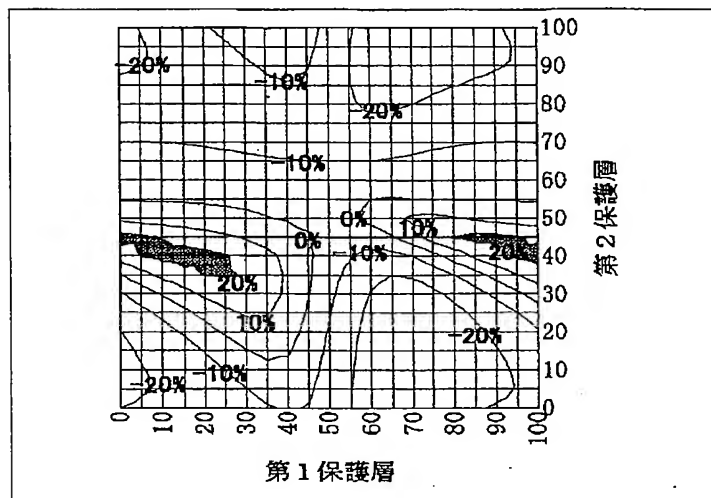


図 16

【図17】

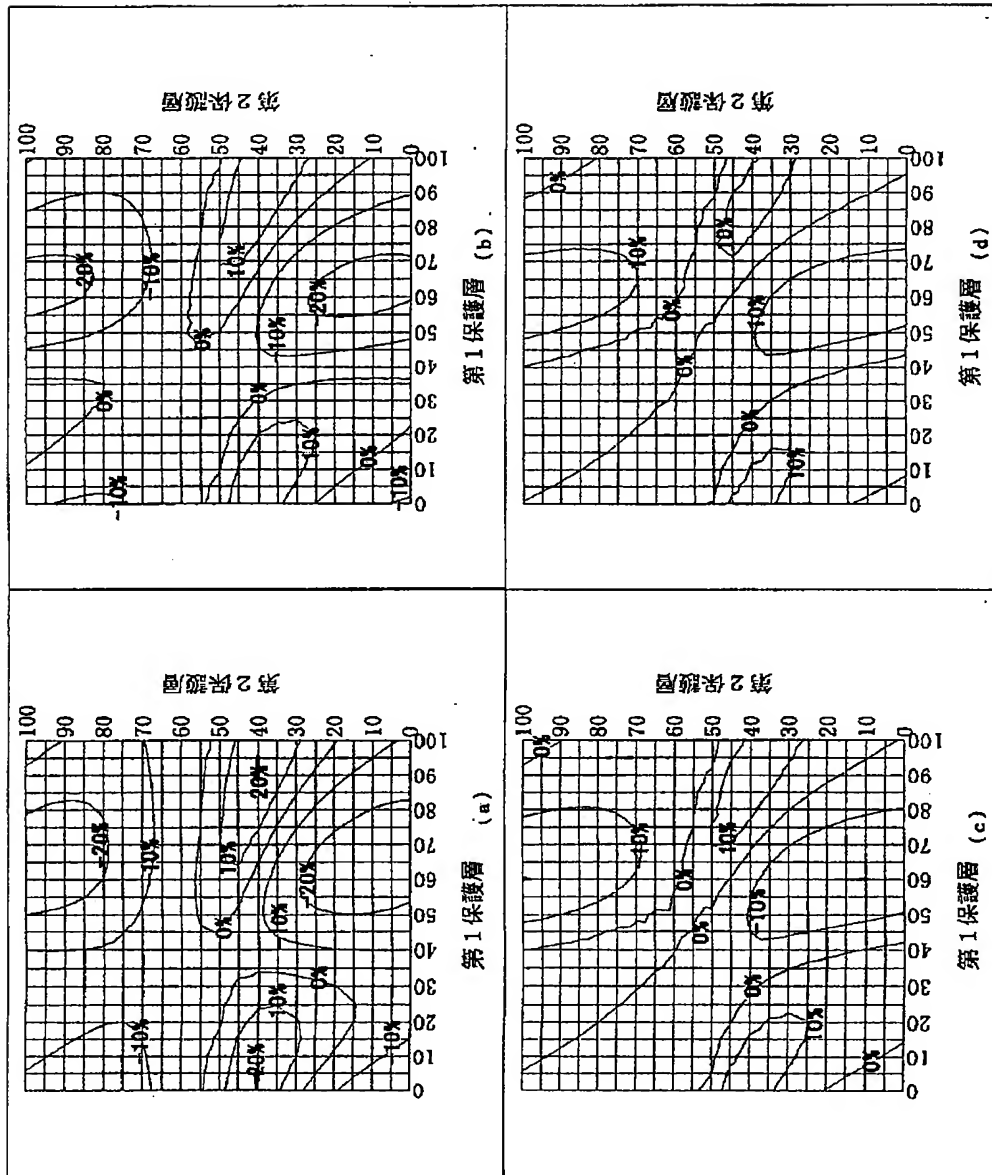
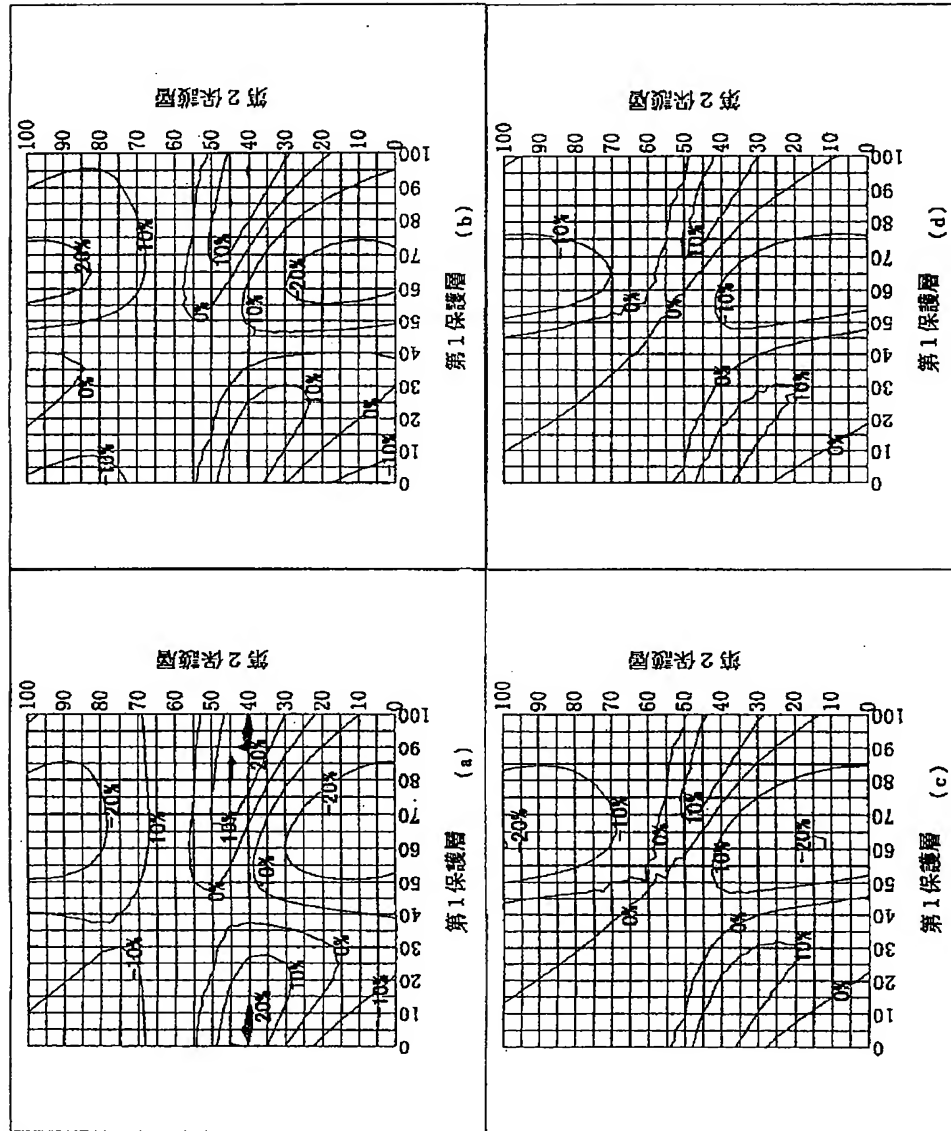


図 17

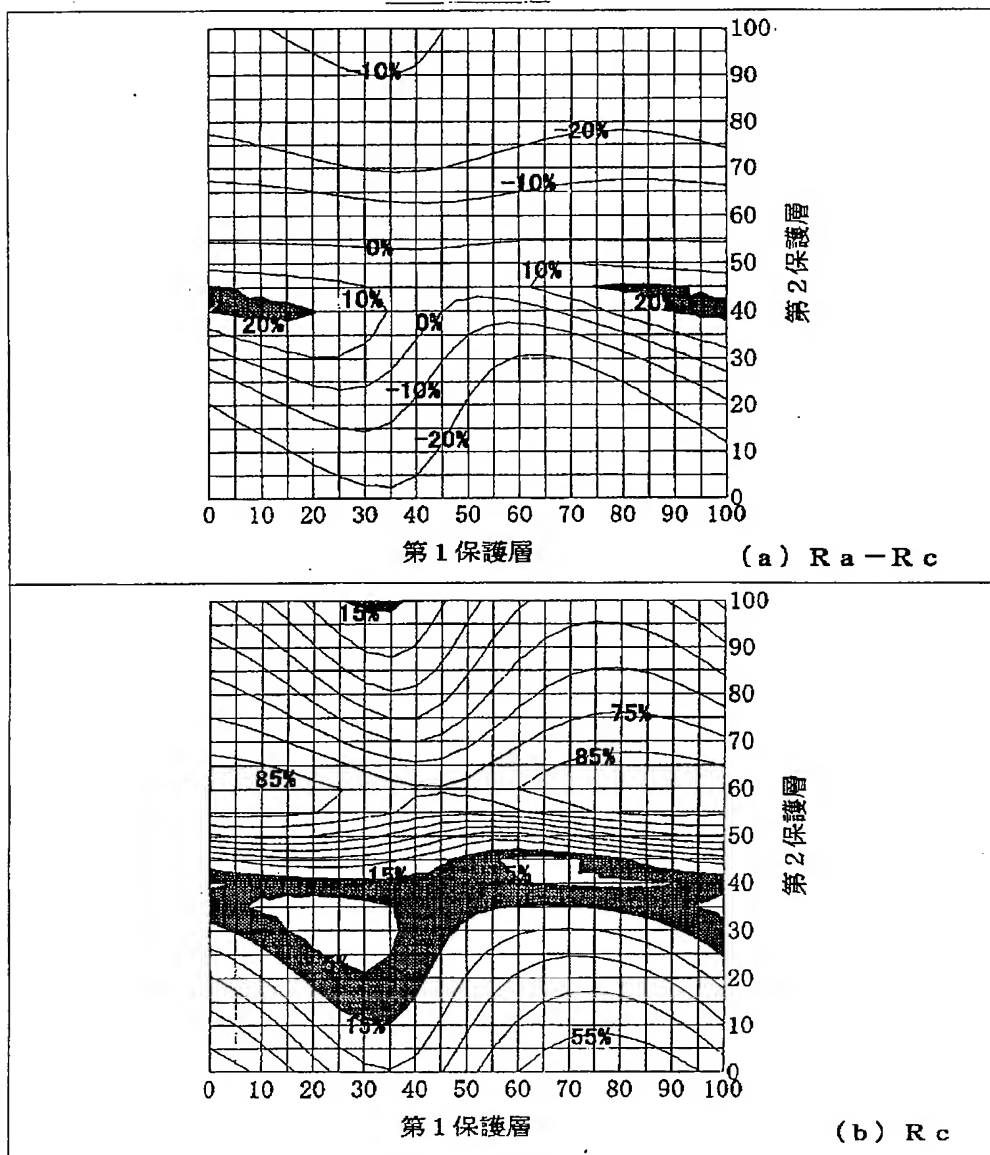
【図18】



18 図

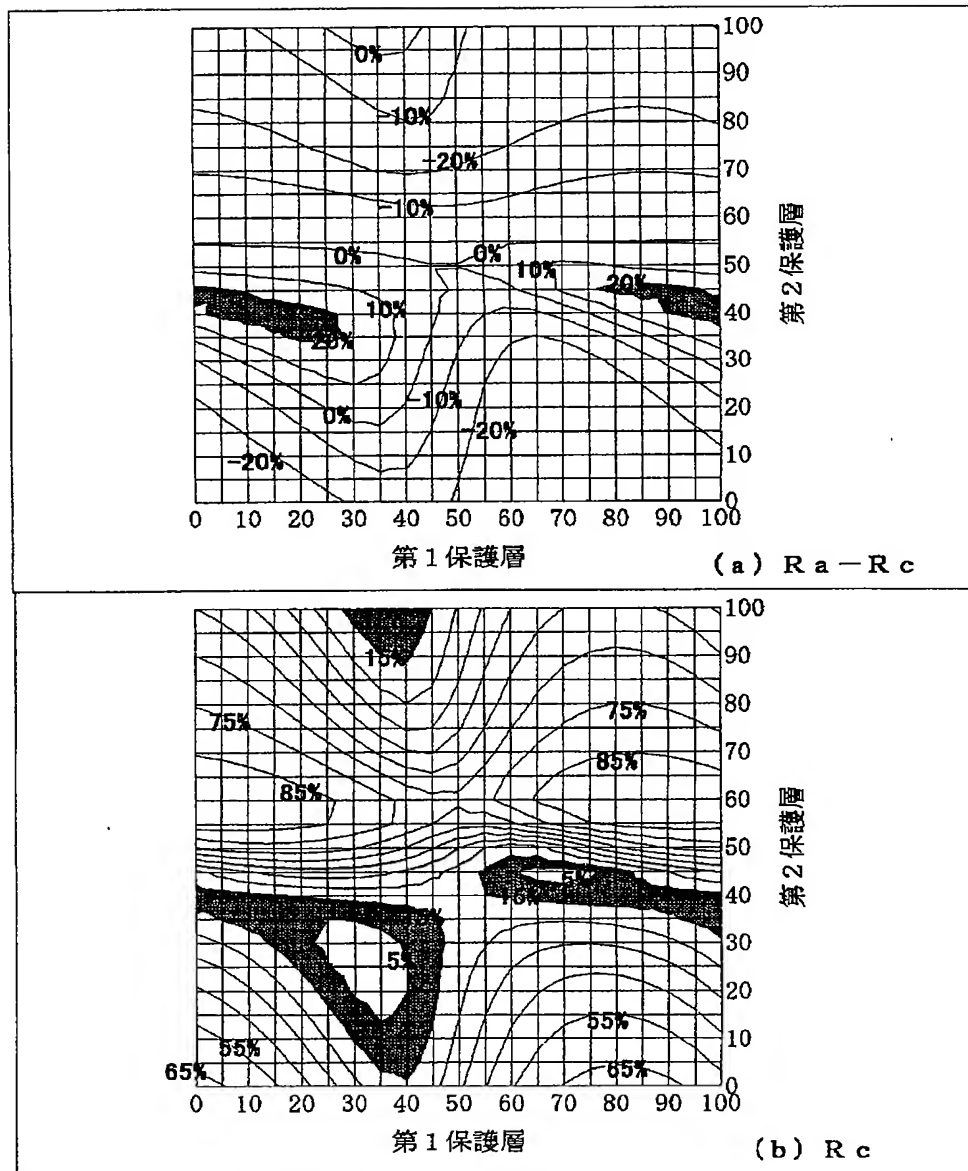
【図19】

図 19



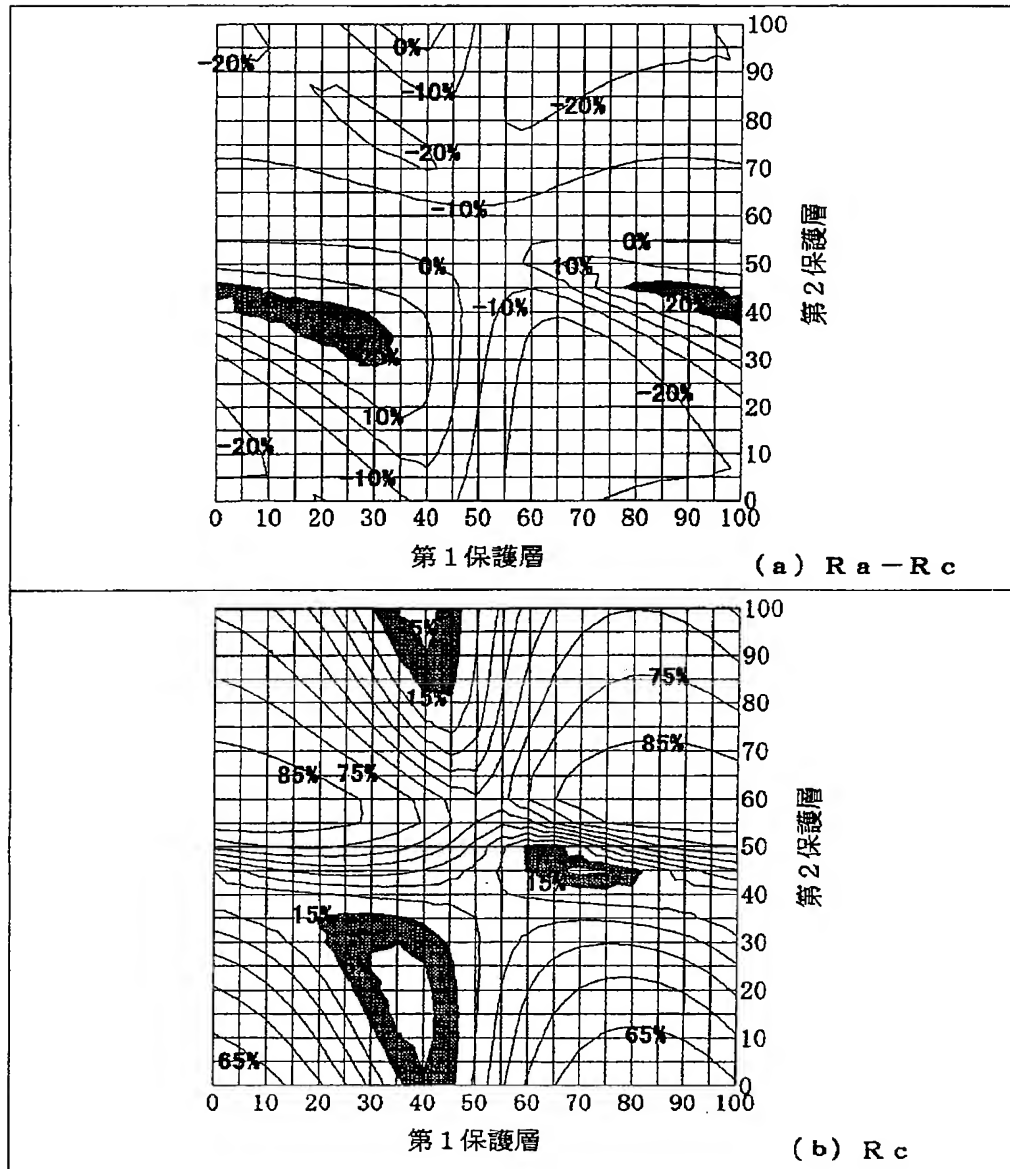
【図20】

図 20



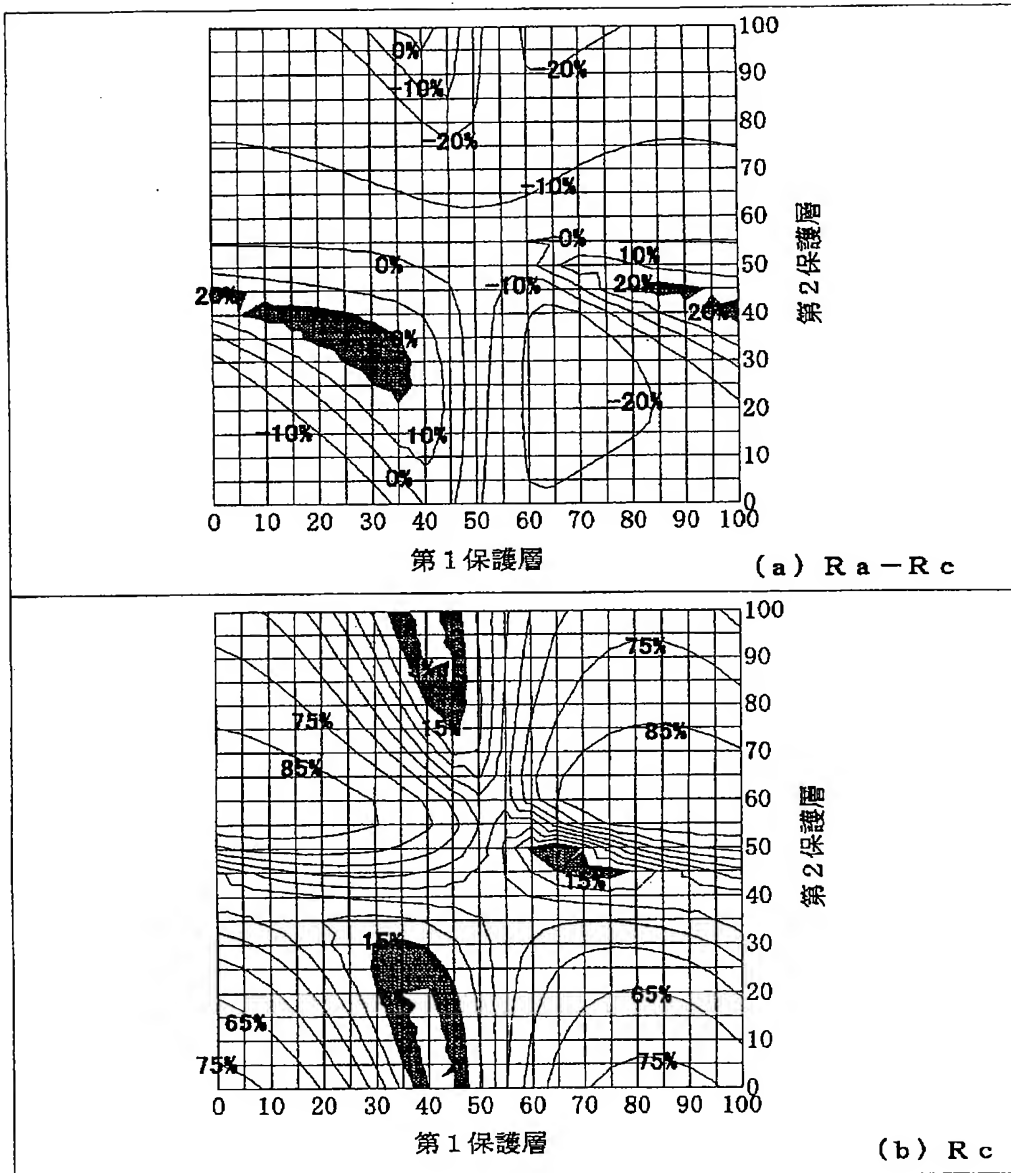
【図21】

図 21



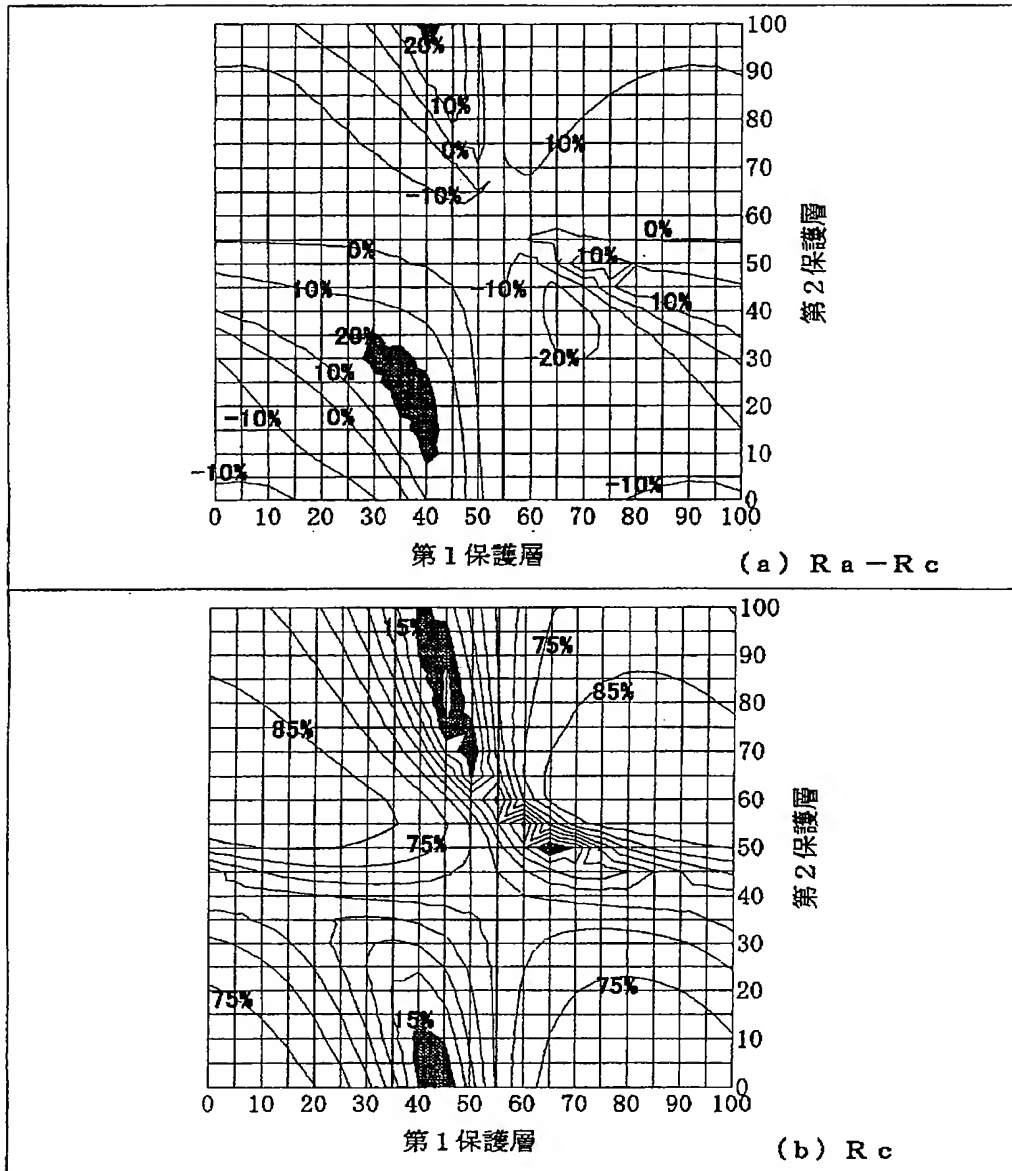
【図22】

図 22



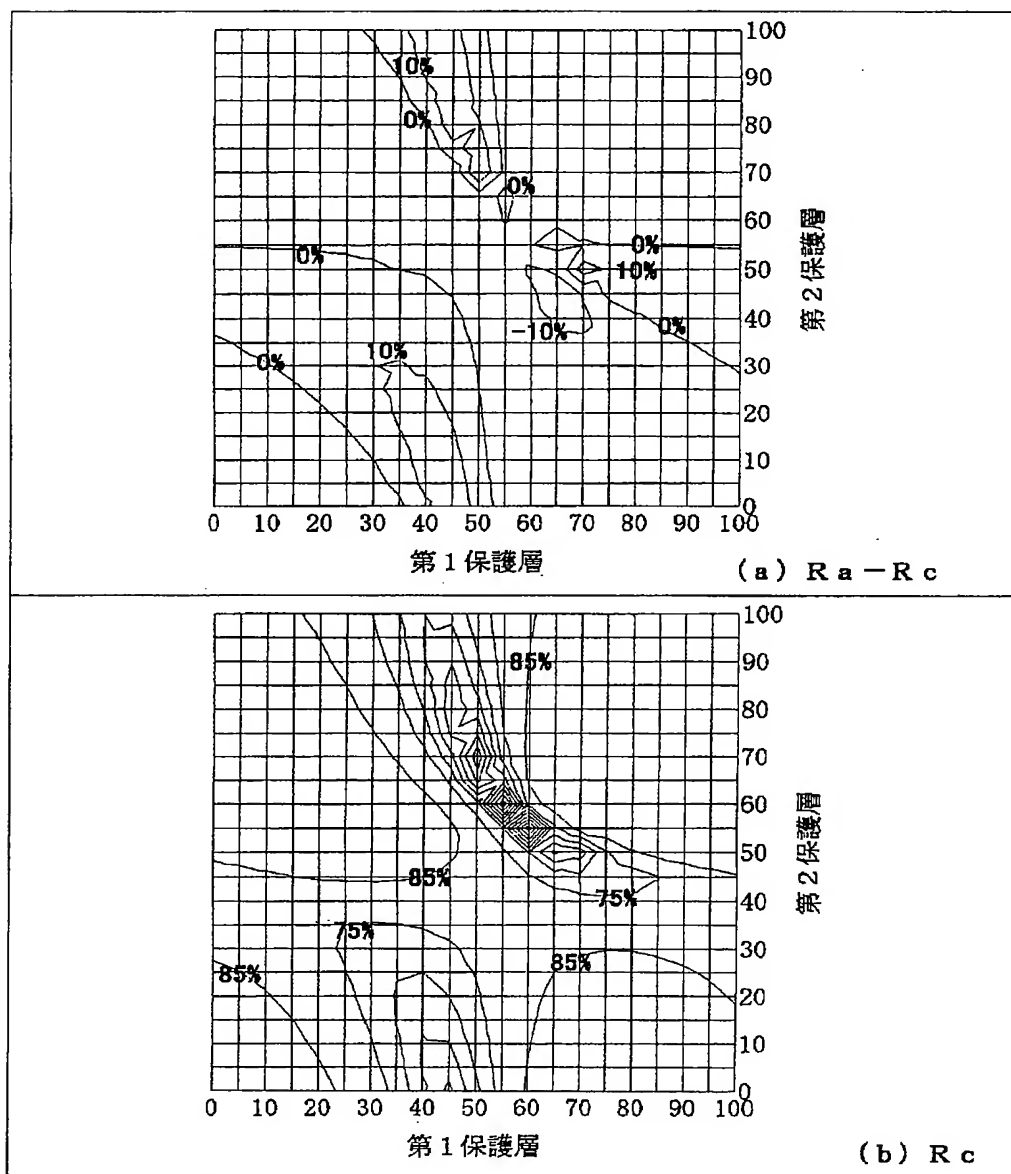
【図23】

図 23



【図25】

図 25



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

G11B 7/24

識別記号

534

535

538

FI

G11B 7/24

テーマコード(参考)

534L

535G

538C

538E

538F

(3 6)

特開 2 0 0 2 - 7 4 7 4 1

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

X

(72)発明者 堀江 通和
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

F ターム(参考) 2H111 EA03 EA04 EA12 EA23 EA31
EA40 FA11 FA12 FA14 FA21
FA23 FA27 FB05 FB09 FB12
FB30
5D029 JA01 JB35 JC02 LA15 LB07
MA13 MA17 NA07